

Prácticas de laboratorio de fisicoquímica de los materiales

Daniel Estrada G. Violeta Mujica A.
Icela Barceló Q. Hugo Solís C.
Saúl Holguín Q. Miguel Torres R.



217485
C.B. 2893004

Prácticas **de laboratorio de fisicoquímica de los materiales**

Daniel Estrada G. Violeta Mujica A.
Icela Barceló Q. Hugo Solís C.
Saúl Holguín Q. Miguel Torres R.



2893004

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez

SECRETARIA

Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Dra. Norma Rondero López

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

Dr. Jorge Armando Morales Aceves

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Edgar Barbosa Álvarez Lerín

ISBN: 970-654-598-0

© UAM-Azcapotzalco

Daniel Estrada G. Violeta Mujica A.
Icela Barceló Q. Hugo Solís C.
Saúl Holguín Q. Miguel Torres R.

Revisión y comprobación:

Daniel Estrada G.
Jorge Ruiz
Mirella Gutiérrez
David Ortega
Hugo Solís C.
Lilia Fernández

Corrección:

Marisela Juárez Capistrán

Diseño de Portada:

Modesto Serrano Ramírez

Sección de producción
y distribución editoriales
Tel. 5318-9222 / 9223
Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180
Col. Reynosa Tamaulipas
Delegación Azcapotzalco
C.P. 02200
México, D.F.

*Prácticas de laboratorio
de fisicoquímica de los materiales*

1a. edición, 1987

2a. edición, 2000

2a. reimpresión, 2006

Impreso en México

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	V
NORMAS DE SEGURIDAD	VII
PRÁCTICA 1. VOLUMEN MOLAR PARCIAL	1
PRÁCTICA 2. PROCESOS CON GAS IDEAL	7
PRÁCTICA 3. EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR	17
PRÁCTICA 4. EQUILIBRIO SÓLIDO – LÍQUIDO	23
PRÁCTICA 5. EQUILIBRIO QUÍMICO EN REACCIONES HOMOGÉNEAS	31
PRÁCTICA 6. CONSTANTE DE DISOCIACIÓN	37
PRÁCTICA 7. SOLUBILIDAD	45
PRÁCTICA 8. EQUILIBRIO METAL – IÓN METALICO	49
PRÁCTICA 9. CINÉTICA QUÍMICA	59

PRESENTACIÓN

El contenido de este manual de prácticas se ha revisado recientemente por la Maestra Lilia Fernández Sánchez, con el objeto de facilitar la realización de las prácticas y el análisis de los resultados experimentales obtenidos, así como minimizar o inclusive eliminar las sustancias peligrosas.

Para el óptimo aprovechamiento de este curso, el alumno deberá leer detenidamente y con anticipación a su estancia en el laboratorio, toda la información suministrada en el instructivo correspondiente a la práctica que se va a realizar.

La forma de trabajo en el laboratorio es por equipos de 5 - 6 integrantes, los cuales se forman durante la primera sesión de trabajo.

Al inicio de cada sesión, se imparte al grupo una breve explicación de lo que se va a tratar en la práctica, a donde se desea llegar y cómo deberá distribuirse entre los equipos la labor experimental.

La bata de laboratorio es obligatoria durante la sesión. No se permite laborar a quienes no porten bata.

Al final de cada sesión se practica un breve examen de la práctica que se reporte, es decir, de la realizada la semana anterior.

En cada sesión se deberá presentar un reporte escrito a máquina y redactado en forma impersonal, de la práctica realizada la semana anterior y el cual deberán constar de las siguientes partes:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Portada | 5. Cálculos y discusión de resultados |
| 2. Resumen | 6. Observaciones |
| 3. Introducción teórica | 7. Conclusiones |
| 4. Tabulación de datos experimentales | 8. Bibliografía |

La realización del reporte implica la responsabilidad del alumno en cuanto a la recopilación de los datos experimentales obtenidos por su propio equipo y cuando se requiera, de los demás equipos, de modo que a su vez cada equipo deberá esmerarse para obtener datos confiables.

Las gráficas deberán realizarse siempre en papel milimétrico o en procesador de textos.

En la sección de observaciones deben escribirse todos los detalles que advierte el alumno al realizar la experimentación e interpretar los datos obtenidos. Durante la evaluación del reporte, esta sección suministra información valiosa al profesor para calificar el grado de participación individual en la realización de la práctica.

Las conclusiones son proposiciones que para finalizar el reporte, se deducen o infieren de la información experimental, de los cálculos y discusión de resultados.

De las referencias bibliográficas, indique exclusivamente las que consultó para la realización del reporte.

En la calificación del laboratorio se considera el grado de participación en la exposición del tema, en la experimentación, la calidad de los reportes tanto en presentación como en contenido y el resultado del examen de la práctica.

NORMAS DE SEGURIDAD

Los laboratorios de docencia e investigación del Área de Química de la UAM Azcapotzalco se caracterizan por mantener vigentes normas de seguridad que garanticen una estancia confiable y libre de accidentes durante el desarrollo de los experimentos. Para seguir manteniendo esta sana práctica, le agradeceremos que observe rigurosamente las medidas preventivas que se indican a continuación, aunque en caso de un lamentable accidente, le recomendamos que observe las medidas correctivas que se aconsejan.

A Medidas preventivas

a.1 De la estancia

a.1.1 Ubíquese en el sitio que le corresponde dentro del área de laboratorio y deje aparte, en un sitio que no estorbe el paso ni la labor experimental, sus portafolios, libros y utensilios. Sólo conserve el manual de prácticas y su bata. Evite que los banquillos del laboratorio obstruyan el paso.

a.1.2 No introduzca ni ingiera alimentos y bebidas en el laboratorio y absténgase de fumar o prender fuego, solo cuando el mechero lo requiera.

a.1.3 Mantenga seca su área de trabajo. Los líquidos regados en el piso o en la mesa de trabajo pueden ocasionar resbalones y corto circuitos.

a.1.4 Observe la ubicación de los extintores de incendio, de la regadera y de las líneas de desalojo marcadas en el piso, así como la localización del botiquín de primeros auxilios. De ser posible, verifique que el extintor y la regadera estén en buenas condiciones de uso.

a.2 De la experimentación

a.2.1 Lea detenidamente su instructivo de práctica antes de iniciar su labor, informándose del grado de peligrosidad de las sustancias y reactivos que vaya a utilizar.

a.2.2 Revise cuidadosamente el material de vidrio que se le suministre, reporte enseguida cualquier desperfecto o fisura.

Concentre por completo su atención durante el armado y operación del equipo de vidrio, siguiendo las instrucciones que se le indiquen, y evite bromas y distracciones que le pudieran provocar un accidente.

Tenga a la mano su bitácora y pluma para realizar anotaciones.

a.2.3 Una vez que haya tomado los reactivos necesarios, regrese garrafrones y frascos de reactivos a un lugar seguro, fuera de las mesas de trabajo.

a.2.4 No pruebe, no olfatee, ni toque directamente con las manos los reactivo químicos.

Al pipetear soluciones, succione suavemente con la perilla, sin perder de vista el líquido ascendente y cuidando que la punta siempre esté dentro de la solución. No mezcle pipetas ni ensucie o contamine sus boquillas.

Al preparar soluciones, agregue el componente más denso al final, y si la disolución emite calor, mezcle lentamente y agitando. Si la mezcla se prepara en matraz aforado, nunca utilice su mano como tapón para agitar la solución.

a.2.5 En caso de emisión de vapores durante la experimentación, accione los extractores de aire. Si los vapores son peligrosos o abundantes, mejor trabaje dentro de las campanas de extracción.

a.2.6 Evite el calentamiento con flama directa de Bunsen; siempre prefiera las placas eléctricas. No deje de revisar el buen estado de la clavija, para evitar corto circuitos y aterrizajes eficientes.

a.2.7 Al terminar la sesión, no tire los residuos en los vertederos de las mesas, ni en los lavabos, pregunte a los encargados donde debe depositar los

residuos, evitando salpicaduras cuando los vierta. Regrese su material de vidrio bien lavado, sin residuos de reactivos.

B Medidas correctivas

b.1 Salpicaduras en los ojos

Si se trata de sustancias cáusticas, practíquese el lavado de ojos abundante con solución de LAV-OFTENO, o solución salina o glucosada, o con agua de la llave. El objetivo es neutralizar el efecto del reactivo.

Si la quemadura fue con ácidos o intensa, tanto en profundidad como en extensión, después del lavado con LAV-OFTENO o con suero, canalizar al oftalmólogo o al servicio de urgencias.

b.2 Contacto de ácidos o álcalis con la piel

Se lava con LAV-OFTENO, suero, solución salina o agua abundante. Si la quemadura fue intensa, aplíquese pomada para quemaduras en la zona afectada, y administre analgésicos y antibiótico.

Si la lesión fue penetrante, canalícese al cirujano plástico.

b.3 Ingestión de sustancias

Cuando se trata de ácidos o álcalis, se recomienda tratamientos antiácidos con geles y suspensiones a base de alúmina, para neutralizar el efecto (MELOX).

Se recomienda tomar leche como medida urgente.

Puesto que puede existir irritación o quemadura en tráquea y esófago, no se recomienda provocar el vómito ni practicar el lavado gástrico. Estos procedimientos extremos sólo están indicados en la ingestión de sustancias venenosas y/o barbitúricos.

b.4 Heridas

En las heridas punzo cortantes, lávese con jabón y agua abundante para eliminar sustancias peligrosas.

Si hay sangrado masivo, practíquese compresión con la mano o con una gasa y canalícese al servicio médico.

Si la herida fue con contaminación, se recomienda administrar vacuna antitetánica y administrar antibiótico y antiinflamatorio. Debe evitarse el shock por pérdida masiva de sangre.

b.5 Quemaduras

De ser posible, enfríe rápidamente la zona afectada con hielo o agua abundante hasta que quite el dolor. Luego trate con soluciones astringentes y pomadas.

Si la quemadura fue intensa y extensa, debe administrarse antibióticos y antiinflamatorio, y canalizar al cirujano plástico o servicios de emergencia.

b.6 Hematomas y golpes contusos

Si hay excoriaciones, practíquese asepsia y administre antiinflamatorios. Si se puede dejar que salga la sangre, es mejor.

Las aportaciones para la elaboración de estas recomendaciones fueron proporcionadas por los doctores Carlos Roa y Gilberto Flores y su recopilación y transcripción fue realizada por el profesor Daniel Estrada.

PRÁCTICA No. 1

VOLUMEN MOLAR PARCIAL

Objetivo general

Determinar experimentalmente el volumen molar parcial \bar{V} de componentes puros en mezclas binarias líquidas de composición conocida, por el método del picnómetro.

Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente el volumen del picnómetro por referencia con la densidad del agua
- Medir con el picnómetro la densidad del etanol
- Medir con el picnómetro la densidad y con la probeta el volumen total de mezclas etanol-agua de composición conocida
- Determinar en forma gráfica el volumen molar parcial (\bar{V}) del etanol y del agua, en mezclas de composición conocida
- Comparar el volumen de mezclado: ideal, de probeta y el determinado con la densidad de la mezcla contra el calculado a partir de los volúmenes molares parciales

Consideraciones teóricas

Dentro del estudio de las propiedades que caracterizan a los sistemas termodinámicos se aborda el concepto de propiedades intensivas y extensivas y al hacerlo, se enfatiza la no aditividad de las primeras. Particularmente, la densidad de las sustancias es una de las propiedades medibles e intensivas de mayor utilidad, cuya magnitud en una mezcla líquida varía por lo general en una forma no lineal con su composición. Abundando, si se deseara preparar 100 cm³ de una bebida alcohólica mezclando 30 cm³ de etanol con 70 cm³ de agua, solamente se obtendrían 97.3 cm³ de mezcla y no los 100 requeridos (volumen ideal). Esto se debe a que el empaquetamiento molecular de la mezcla cambia con respecto al de los componentes puros, es decir, los volúmenes molares parciales de los componentes puros en una mezcla cambian con la composición debido a que el entorno de cada molécula también lo hace, al variar la composición desde A puro hasta B puro.

Concisamente, el volumen molar parcial del componente A en una mezcla binaria se define como:

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\delta V_m}{\delta n_A} \right)_{P, T, n_B} \quad (1.1)$$

O sea, expresa el cambio en el volumen de la mezcla V_m al aumentar la cantidad de moles del componente A (n_A), manteniendo constantes la cantidad de moles del otro componente (n_B), la temperatura y la presión. Por tanto, el volumen de la mezcla a cualquier composición molar x (*) es:

$$V_m = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (1.2)$$

La composición molar se expresa por: $x_A = n_A/n_T$, $x_B = 1 - x_A$ en donde n_T es el número total de moles de A y de B en la mezcla, por tanto el volumen molar de mezcla se expresa como:

$$\bar{V}_m = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \quad (1.3)$$

Puesto que en mezclas etanol-agua \bar{V}_A y \bar{V}_B cambian con la composición, el volumen total para cualquier valor de x debe calcularse por el método gráfico de las ordenadas al origen, mediante el trazo de la tangente sobre la curva del volumen molar de mezcla \bar{V}_m vs. composición molar, en la composición deseada x_B , correspondiendo las intersecciones de la tangente con los ejes verticales, a los volúmenes molares parciales \bar{V}_A y \bar{V}_B que se deben sustituir en la ecuación anterior 1.2:

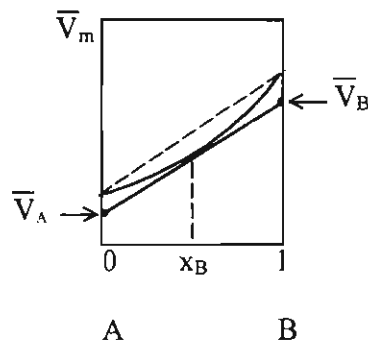


Fig. 1.1

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

- 3 probetas graduadas de 25 mL
- 3 pipetas graduadas de 10 mL
- 1 termómetro, 0-100° C
- 1 picnómetro, 10 cm³
- 3 vaso de pp. de 50 mL
- 1 balanza analítica, 0-150g
- 1 bomba de vacío
- Papel secante

SUSTANCIAS

- Agua destilada
- Etanol absoluto
- Acetona

Descripción

A. Volumen del picnómetro

El picnómetro es un pequeño matraz que permite la determinación exacta de su volumen interior, por pesaje de un líquido de densidad conocida a la temperatura de la medición.

Pese el picnómetro vacío con su tapón, con precisión de milésimas de gramo y regístrelo.

Con ayuda de la probeta de 25 mL, llénelo con agua destilada (si desea usar tablas de densidad mida la temperatura); posicione el tapón esmerilado, seque perfectamente el agua que haya rebosado con papel secante (kleenex) y vuelva a pesar, la diferencia en pesos dividida entre la densidad del agua ($\rho_{H_2O} = 0.99823 \text{ g/mL}$ a 20°C) es igual al volumen del picnómetro:

$$- V_{\text{pic}} [\text{mL}] = \frac{(\text{Picn. lleno de agua} - \text{Picn. vacío})}{\rho_{H_2O}} \quad (1.4)$$

B. Densidad del etanol

Ayúdese de la acetona y del vacío de la bomba para apresurar el secado del picnómetro.

A continuación, repita la operación de pesaje del picnómetro, pero ahora con el picnómetro lleno de alcohol, utilice la otra probeta de 25 mL. Puesto que ya se conoce el volumen del picnómetro, la densidad del etanol se calcula dividiendo la diferencia de pesos entre el picnómetro lleno y vacío, entre el volumen del picnómetro (V_{pic}).

$$- \rho_{\text{EtOH}} = \frac{(\text{Picn. lleno de etanol} - \text{Picn. vacío})}{V_{\text{pic}}} \quad (1.5)$$

C. Densidad de mezclas

Conociendo las masas molares M del etanol 46.06 g/mol y del agua 18 g/mol, prepare por pesada ($m = nM$) o calculando el volumen a mezclar de agua y etanol ($V = m/\rho$ donde $\rho_{H_2O} = 0.99823$ g/mL y $\rho_{EtOH} = 0.78934$ g/mL), las mezclas que se indican en la tabla 1.1, utilice una pipeta para medir el volumen del etanol y otra para el volumen del agua. La **suma** de estos volúmenes sin mezclar corresponden al **volumen de mezclado ideal**.

Mezcle los volúmenes de agua y etanol en una probeta limpia y seca de 25 mL, lea el volumen de la mezcla y anótelos en la tabla 1.1, el cual corresponde al de la mezcla en probeta **V_m prob.**

Llene el picnómetro con la mezcla anterior, tápelos, séquelos y péselos. Determine la densidad de la mezcla ρ_m (método picnométrico) con la ecuación siguiente y anote el dato en la tabla.

$$\rho_m = \frac{(\text{picn. lleno de mezcla etanol-agua} - \text{picn vacío})}{V_{\text{pic}}} \quad (1.6)$$

Coléctense las mezclas de desecho en un frasco limpio y seco proporcionado por el técnico

TABLA 1.1 VOLUMEN MOLAR DE MEZCLAS ETANOL-AGUA

x_{EtOH}	n_{EtOH} [Moles]	n_{H_2O} [Moles]	Peso $_{EtOH}$ $m = nM$ [g]	Peso $_{H_2O}$ $m = nM$ [g]	V_{EtOH} m/ρ [mL]	V_{H_2O} m/ρ [mL]	V_m [mL] prob pic		ρ_m [g/mL]	$V = \frac{V_m \text{ pic(mL)}}{n_T}$ [mL/mol]
0.0 — 0.0					0.0	$V_{\text{pic.}}$				18.10*
0.2	0.1250	0.5000								
0.4	0.1665	0.2500								
0.5	0.2000	0.1995								
0.6	0.2083	0.1385								
0.8	0.2000	0.0500								
1.0 —		0.0			$V_{\text{pic.}}$	0.0				58.35*

*Volumen molar de los componentes puros, Agua (H_2O) y Etanol($EtOH$) respectivamente

A. Llenado de la tabla 1.1

Para preparar las mezclas, conviene conocer antes del pesaje el volumen correspondiente a la masa deseada. Por ejemplo, en la mezcla 20% molar de etanol-agua, los mililitros del alcohol correspondientes a 0.125 moles y los del agua a 0.5 moles son:

$$V_{\text{EtOH}} = \frac{0.125 \text{ moles}_{\text{EtOH}} * 46.06 \text{ g/mol}}{\rho_{\text{EtOH}} \text{ g/mL}} \quad (\text{a})$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.5 \text{ moles}_{\text{H}_2\text{O}} * 18 \text{ g/mol}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g/mL}} \quad (\text{b})$$

El volumen específico molar de mezcla \bar{V}_m a sustituirse en la tabla se calcula a partir del inverso de la densidad picnométrica. Ejemplificando nuevamente para la misma mezcla:

$$V_{m \text{ pic}} = \frac{46.06 * 0.125 + 18 * 0.5}{\rho_{\text{mezcla}}} \quad (\text{c})$$

$$\bar{V}_m = \frac{V_{m \text{ pic}} [\text{mL/mol}]}{n_t} \quad (\text{d})$$

B. Error o desviación porcentual entre la medición del volumen de la probeta y el calculado con la densidad picnométrica.

Puesto que el volumen de las mezclas, medido en la probeta es sólo un valor aproximado al verdadero, es posible calcular el error porcentual en su medición con respecto al valor picnométrico;

$$\text{—} \quad \% \text{ error } (V_m) = \frac{|V_{m \text{ prob}} - V_{m \text{ pic}}|}{V_{m \text{ pic}}} * 100 \quad (\text{d})$$

C. Volumen molar parcial de los componentes puros en mezclas binarias.

Grafique en un papel milimétrico los valores de la última columna de la Tabla 1.1 (\bar{V}_m) en función de la composición x . Después, trazando una tangente sobre la curva en $x = 0.5$, lea los volúmenes molares parciales de los componentes puros \bar{V}_A y \bar{V}_B , (ver Figura 1.1). repita la operación para las mezclas molares 20% y 40% alcohol-agua.

D. Desviación porcentual en el cálculo del volumen de mezcla ideal y el calculado con los volúmenes molares parciales de los componentes puros.

Sume los volúmenes de agua y etanol con los cuales preparó la mezcla 50% molar ($x = 0.5$) y sustituya en la Ecuación (e) como **suma** (volumen ideal). Con los volúmenes molares parciales \bar{V}_A y \bar{V}_B , correspondientes a la misma mezcla y leídos de la gráfica \bar{V}_m vs x , determine el volumen de la mezcla **Vm** con la Ecuación 1.2, y sustitúyalo en la Ecuación (e) para calcular el porcentaje de desviación en la determinación del volumen de la mezcla.

$$\% \text{ error } (V_m) = \frac{|\text{suma } V_m|}{V_m} * 100 \quad (e)$$

Repita la operación para las otras dos mezclas $x = 0.2$ (20% molar) y $x = 0.4$ (40% molar) de alcohol-agua. La suma o volumen de mezcla ideal se obtiene de los datos de la tabla 1.1.

RESUMEN DE CÁLCULOS

x_{EtOH}	VOLUMEN DE LA MEZCLA V_m				% de error	
	Ideal $V_{EtOH} + V_{H_2O}$ [mL]	En la probeta [mL]	Calculado con la densidad picnométrica [mL]	Obtenido de los volúmenes molares parciales [mL]	% error (V_m) entre el volumen de probeta y el picnométrico	% error (V_m) entre el volumen ideal y el calculado con los volúmenes molares parciales
0.2						
0.4						
0.5						
0.6						
0.8						

Cuestionario

1. Calcular el porcentaje de desviación (%error) entre el volumen picnométrico y el volumen calculado con los volúmenes molares parciales (ecuación 1.2).
2. Entre el volumen de mezcla: ideal, de probeta, el calculado con la densidad picnométrica o el determinado con los volúmenes molares parciales ¿cuál o cuáles se acercan mas al verdadero?
3. Indique cuando menos otras dos propiedades intensivas y extensivas relacionadas directamente con la termodinámica, justificando su elección.
4. ¿Qué forma tendrá el gráfico del volumen molar de una mezcla binaria de gases **ideales**?
¿Sucederá lo mismo al presurizar intensamente las mezclas?
5. ¿Qué significa el término “entalpía de mezclado”?
6. ¿Qué valor adquiere el volumen de mezclado entre dos líquidos **inmiscibles**?

Bibliografía

- Atkins P.W., *Fisicoquímica*, 3ª Ed., Addison- Wesley iberoamericana, 1991.
- Estrada G.D., *Fisicoquímica de los materiales*, teoría, 1ª De., UAM-azc. 1991
- Levine I.N., *Fisicoquímica*, 3ª Ed., McGraw-Hill, 1991.

PRÁCTICA No.2

PROCESOS CON GAS IDEAL EN SISTEMAS CERRADOS

Objetivo general

Determinar experimentalmente el coeficiente de compresión isotérmica, de dilatación volumétrica y adiabático del aire en condiciones ideales.

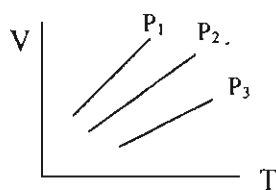
Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente el coeficiente de compresión isotérmica del aire
- Determinar experimentalmente el coeficiente de dilatación volumétrica del aire en condiciones isobáricas
- Determinar experimentalmente el coeficiente adiabático del aire por el método de Clement-Desormes

Consideraciones teóricas

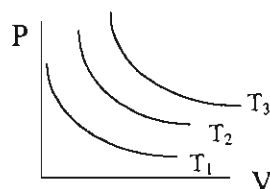
Las sustancias gaseosas sujetas a presiones bajas y temperaturas altas pierden por completo su cohesión molecular y sus moléculas siguen el modelo de las bolas de billar dentro de una caja rígida. En otras palabras, un gas bajo estas condiciones obedece simultáneamente las tres leyes de los gases ideales:

- Ley de Charles



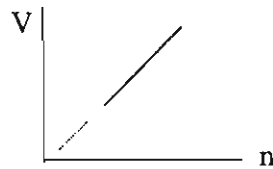
$P_3 > P_2 > P_1$
 $n, P = \text{constantes}$

- Ley de Boyle



$T_3 > T_2 > T_1$
 $n, T = \text{constantes}$

- Ley de Avogadro



P, T = constantes

La combinación de estas tres leyes ($V \propto T$, $V \propto 1/P$, $V \propto n$) conduce a la ecuación del estado del gas ideal:

$$V/n = RT/P \quad (2.1)$$

$$V = RT/P$$

En donde R, la constante general del estado gaseoso, es una constante de proporcionalidad cuyo valor se obtiene en forma experimental; mientras que $\bar{V} = V/n$ es el volumen específico molar del gas ideal

En consecuencia, un gas ideal es aquel cuyos estados se pueden determinar exactamente durante el uso de la ecuación (2.1), sin importar de que sustancia se trate, ni de si es una mezcla de gases.

Por otra parte, los procesos con gases ideales siguen la ecuación general:

$$PV^\gamma = \text{CTE} \quad (2.2)$$

En la que se distinguen los siguientes casos particulares:

$\gamma = 0$ Proceso isobárico

$\gamma = 1$ Proceso isotérmico

$\gamma = \infty$ Proceso isocórico

$\gamma = \gamma$ Proceso adiabático ($\gamma = C_p/C_v$)

$\gamma = \gamma$ Proceso politrópico

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

- 1 vaso de precipitados de 2 L
- 1 matraz aforado de 500 mL
- 1 manómetro de vidrio en U, 80 cm por brazo
con manguera de hule
- 1 manómetro (de baumanómetro)
- 3 pipetas graduadas de 10 mL
- 2 soportes con pinzas para bureta
- 1 flexómetro
- 1 termómetro decimal (0 –70 °C)
- 1 parrilla de calentamiento
- 1 tapón de hule con un orificio con manguera de látex, para el matraz aforado
- 1 jeringa de plástico de 3 mL sin aguja, con manguera en la punta.
- Una perilla de baumanómetro con manguera.

SUSTANCIAS PURAS

- Agua destilada

Descripción

A. Compresión Isotérmica

Llenar de aire la jeringa hasta los 3 mL. Conectar a la carátula del manómetro como se muestra en la figura 2.1:

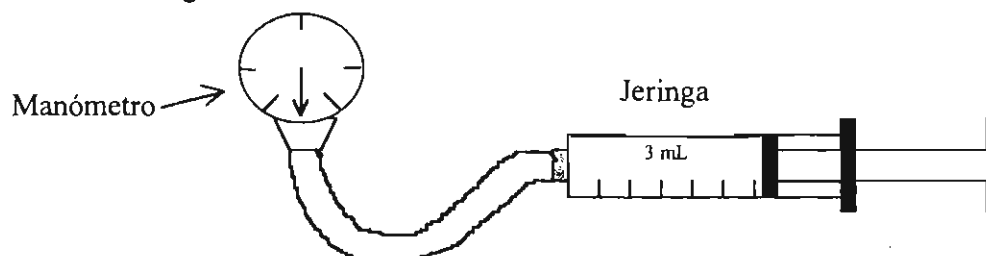


Fig. 2.1

Hacer presión con el émbolo hasta 2.5 mL, mantener el volumen y tomar la lectura de presión manométrica. Continuar comprimiendo el aire cada 0.5 mL hasta 0.5 mL, tomando la lectura de presión para cada uno de los volúmenes. Calcular la presión total del sistema, que es igual a la presión manométrica más la presión barométrica ($P_T = P_{man} + P_{bar}$). La presión barométrica en la Ciudad de México es de 586 mm de Hg. Llenar la siguiente Tabla 2.1

Tabla 2.1

COMPRESION ISOTÉRMICA

V aire [mL]	P manométrica [mm de Hg]	P total [mm de Hg] $P_T = P_{\text{bar}} + P_{\text{man}}$
3.0	0.0	
2.5		
2.0		
1.5		
1.0		
0.5		

B. Expansión isobárica

Interconecte las dos pipetas de 10 mL con la manguera de látex, la punta de la pipeta (1) con la boca de la pipeta (2). Succione un poco de agua formando vasos comunicantes, sujete con las pinzas la primera pipeta (1), y póngala al mismo nivel de agua que la pipeta (2), moviendo la pipeta (2), pero dejando el menisco de la pipeta (1) en el cero Figura 2.2. Coloque el tapón de un orificio en el matraz aforado y sumérjalo de ser posible hasta la marca del aforo, en el vaso de 2 L conteniendo agua, sujetándolo para evitar su expulsión, aguarde un momento para que se equilibren térmicamente y entonces interconecte el matraz con la pipeta, igualando nuevamente los meniscos en las pipetas por nivelación de la segunda. Registre la temperatura del agua con precisión decimal y el volumen del matraz *.

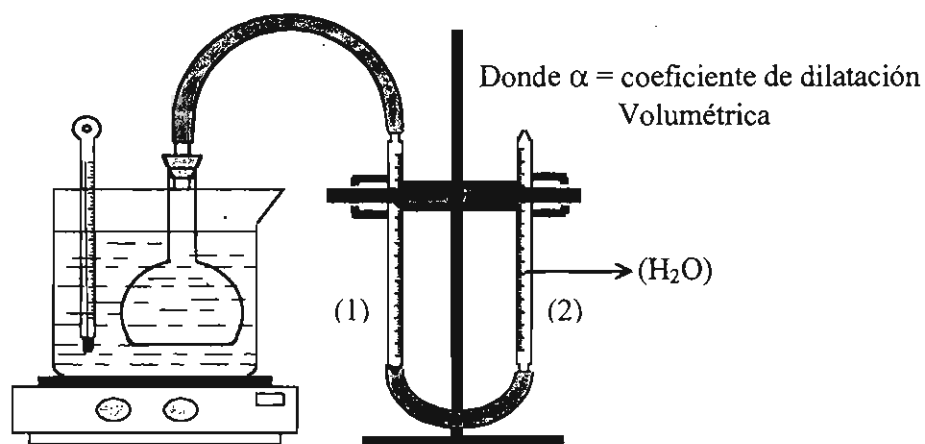


Fig.2.2

*El volumen del matraz se determina posteriormente, por llenado con agua, midiéndola en una probeta graduada, este será el volumen inicial a la temperatura del agua.

Enseguida caliente suavemente de modo que la temperatura aumente aproximadamente 1°C, retire el calentamiento, agite pausadamente con el propio matraz, nivele los meniscos y registre nuevamente la temperatura y el volumen del aire expandido en la pipeta (1). Repita el procedimiento dos veces más.

TABLA 2.2 EXPANSIÓN ISOBÁRICA

V aire [cm ³]	V aire [dm ³]	T [°C]

A continuación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, determine las constantes de la ecuación (2.3), pendiente ($\alpha V_{0^\circ\text{C}}$) y ordenada en el origen $V_{(0^\circ\text{C})}$

$$V_T = V_{(0^\circ\text{C})} + (\alpha V_{0^\circ\text{C}}) * T \quad (2.3)$$

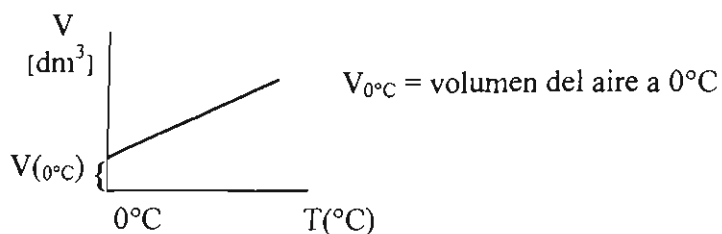
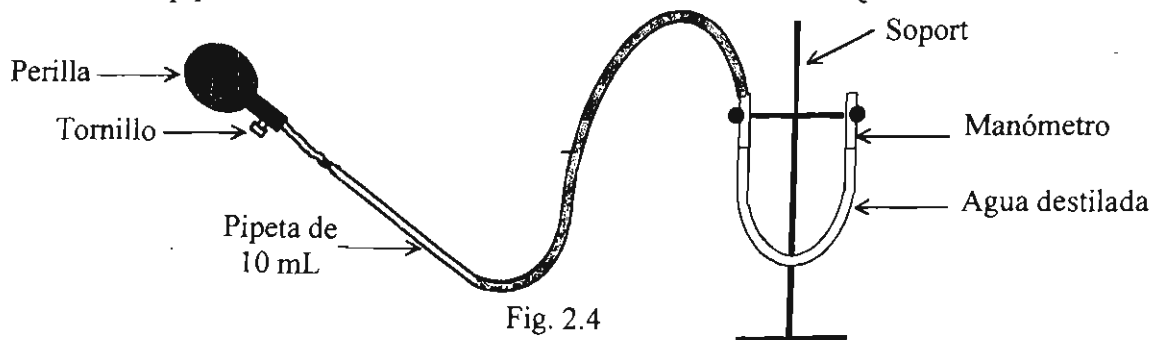


Fig. 2.3

C. Coeficiente adiabático

Deseche los residuos de agua del manómetro de vidrio (tubo en U). Llene el manómetro con agua destilada y tirela. Vuelva a poner agua hasta una altura de aproximadamente 25 a 30 cm, (siempre use agua destilada reciente) y móntelo en el soporte Figura 2.4.

Conecte la perilla del baumanómetro a la punta de una pipeta graduada de 10 mL, el otro extremo de la pipeta conéctela a una de las ramas del manómetro de agua, Figura 2.4



Cierre el tornillo de la perilla y presione la perilla para inyectar aire al manómetro hasta que suba el nivel del agua sin derramarse del manómetro.

Tome la lectura manométrica Δh_1 que corresponde a la diferencia entre las alturas de los niveles de agua en el manómetro, utilice un flexómetro o una regla graduada.

Acto seguido, abra un poco el tornillo de la perilla para que salga adiabáticamente el aire del sistema y el nivel de agua que subió en una de las ramas del manómetro baje un poco, cierre el tornillo y haga la lectura manométrica correspondiente a Δh_3 con el flexómetro.

Abra totalmente el tornillo y espere que los niveles de agua de las dos ramas se igualen.

Repita 3 veces el procedimiento y registre los datos en la tabla 2.3 :

TABLA 2.3 COEFICIENTE ADIABÁTICO (γ)

No Experimento	(cm H ₂ O)	
	Δh_1	Δh_3
1		
2		
3		

La presión intermedia P_2 , es la atmosférica (58.6 cm Hg), ya que el sistema bajo estudio es el aire contenido a la presión atmosférica dentro de la pipeta.

El proceso realizado es una expansión adiabática (1 _ 2), un calentamiento isométrico (2 _ 3) y una compresión isotérmica (3 _ 1).

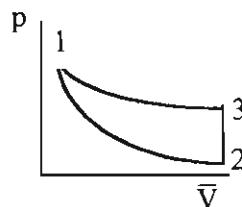


Fig. 2.5

Este es un proceso hipotético que conduce a:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{-\ln P_1 + \ln P_3} = \frac{\ln(P_2 / P_1)}{\ln(P_3 / P_1)} \quad (2.4)$$

Cálculos

a. Coeficiente de compresión isotérmica δ :

Con los datos de la tabla 2.1 complete la tabla, con la ecuación:

$$P_T = P_{bar} + P_{man} \quad (2.5)$$

A continuación, grafique en papel milimétrico la curva $\ln(P_1 / P_2)$ vs. $\ln(V_2 / V_1)$ ajústela con mínimos cuadrados. Puesto que $P_1 V_1^\delta = P_2 V_2^\delta$, no es una línea recta su logaritmo si lo es y la pendiente “m” de la recta $\ln(P_1/P_2)$ vs. $\ln(V_2/V_1)$ es el coeficiente de compresión isotérmica (δ)

$$\delta = \frac{\ln(P_1/P_2)}{\ln(V_2/V_1)} \quad (2.6)$$

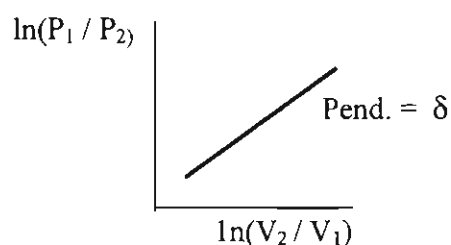


Fig. 2.6

En donde P_1 y V_1 son siempre las condiciones iniciales y las subsecuentes medidas corresponden a P_2 y V_2 .

Obtenga el porcentaje de error entre el valor experimental y el reportado en la literatura que es: $\delta_{literatura} = 1$

$$\% \text{ de error} = \frac{|\delta_{literatura} - \delta_{experimental}|}{\delta_{literatura}} * 100$$

b. Coeficiente de dilatación volumétrica α :

Grafique los datos obtenidos de Volumen (dm^3) contra temperatura ($^{\circ}\text{C}$), ajuste los datos con mínimos cuadrado. De la ordenada al origen, determine el volumen a 0°C (Fig. 2.3); mientras que de la pendiente “m”, calcúlese el coeficiente de dilatación volumétrica:

$$\alpha = \frac{m}{V(0.^{\circ}\text{C})} \quad (2.7)$$

Obtenga el porcentaje de error entre el valor experimental y el reportado en la literatura que es: $\alpha_{\text{literatura}} = 3.661 \cdot 10^{-3}$ (prácticamente cero).

$$\% \text{ de error} = \frac{|\alpha_{\text{literatura}} - \alpha_{\text{experimental}}|}{\alpha_{\text{literatura}}} \cdot 100$$

c. Coeficiente de expansión adiabática γ :

Conociendo que $P_2 = 58.6 \text{ cm Hg} = P$ barométrica y utilizando la ecuación (2.5), calcúlense las presiones P_1 y P_3 sabiendo que $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998 \text{ g/mL}$ y $\rho_{\text{Hg}} = 13.55 \text{ g/mL}$

$$P_1 = \Delta h_1 (\rho_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{Hg}}) + 58.6 [\text{cm Hg}]$$

$$P_3 = \Delta h_3 (\rho_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{Hg}}) + 58.6 [\text{cm Hg}]$$

Por tanto:

$$\gamma = \ln(P_2/P_1) / \ln(P_3/P_1)$$

A continuación en la Tabla 2.4, determínese el coeficiente adiabático γ , en cada uno de los experimentos y el error porcentual en el coeficiente de expansión adiabática conociendo que para el aire

$$C_p = 0.24 \text{ cal / Kg gdo} \quad \text{y} \quad C_v = 0.1714 \text{ cal / Kg gdo}$$

$$\text{Por tanto } \gamma_{\text{literatura}} = 0.24 / 0.1714 = 1.4$$

TABLA 2.4

COEFICIENTE ADIABÁTICO

No. Experimento	P_1 [cm Hg]	P_2 [cm Hg]	P_3 [cm Hg]	$\gamma_{\text{exp}} = \frac{\ln(P_2/P_1)}{\ln(P_3/P_1)}$	$\% \text{ error} = \frac{ \gamma_{\text{exp}} - \gamma_{\text{lit}} }{\gamma_{\text{lit}}} \cdot 100$
1		58.6			
2		58.6			
3		58.6			

Por último, calcule para el proceso isotérmico y el isobárico, el calor Q , el trabajo W y el cambio en energía interna ΔE , expresados en calorías. (Tabla 2.5). El volumen del gas (aire) en el proceso isotérmico es el de la jeringa 3 mL, el volumen del aire en el proceso isobárico es el del matraz aforado 500 mL, con la densidad del aire calcular la masa.

TABLA 2.5

Proceso	No. de moles de aire $n = m/M$	Q [Calorías]	W [Calorías]	ΔE [Calorías]
Isotérmico				
Isobárico				

$M_{\text{aire}} = 28.9 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho_{\text{aire}} = 1.29 \text{ kg m}^{-3}$, a una atmósfera de presión y 0°C .

Cuestionario

1. ¿Qué significado físico tiene el calor específico de una sustancia, y en qué forma se determina?
2. Consulte en cualquier manual de propiedades químicas y físicas de las sustancias el C_p de las siguientes sustancias: acero al carbón, cobre, aluminio, madera, papel, vidrio, agua, sodio líquido, carbón (coque).
3. Indique los factores de error que intervinieron en los experimentos realizados, tanto en la operación como en el diseño
4. Demuestre la ecuación (2.4), suponiendo que el proceso de 3 a 1 es isotérmico.

PRÁCTICA No 3

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Objetivo general

Determinar experimentalmente la dependencia de la presión con la temperatura y las constantes características del proceso de ebullición, tanto para una sustancia pura como para una solución binaria ideal.

Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente las temperaturas de ebullición de una sustancia pura y de una solución binaria ideal a diferentes presiones .
- A partir de los datos experimentales obtenidos, calcular la $\Delta\bar{H}$ de vaporización y la constante ebulloscópica del solvente puro.

Consideraciones teóricas

Las líneas de coexistencia de los tres estados de agregación de las sustancias puras se representan en coordenadas P vs. T (diagrama de fases) en la figura 3.1:

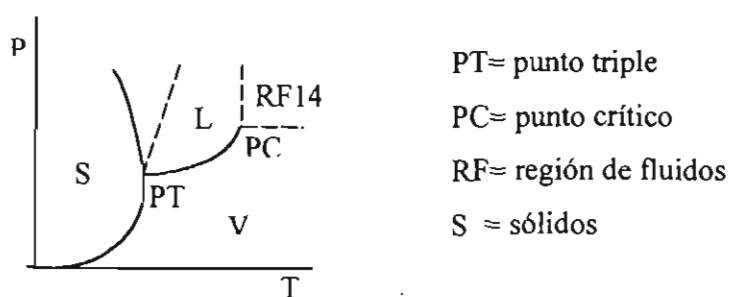


Fig.3.1

Todos los puntos situados a lo largo de la línea PT— PC representan estados de equilibrio líquido-vapor entendiéndose como tal la igualdad de las tendencias de evaporación y condensación.

Cada uno de estos estados de equilibrio representa un proceso dinámico, en el cual el vapor(burbujas) escapa del seno del líquido con la misma rapidez con la que regresa al mismo como líquido.

El proceso de vaporización implica un aumento en el volumen específico y en consecuencia requiere de energía; mientras que el proceso de condensación involucra lo contrario. Esta situación se exhibe a continuación en coordenadas presión - volumen y presión - entalpía:

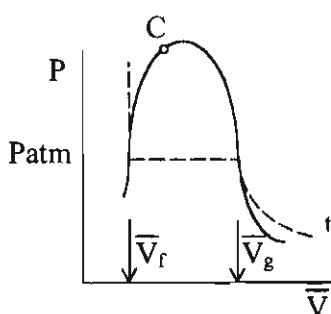


Fig.3.2

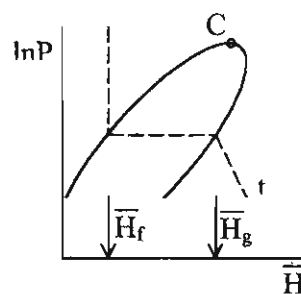


Fig.3.3

A una presión determinada (por ejemplo la atmosférica) los procesos de evaporación y de condensación se efectúan a temperatura constante.

Desde el punto de vista termodinámico, el equilibrio L-V corresponde a la igualación de la energía libre molar de Gibbs en las fases respectivas:

$$\bar{G}_l = \bar{G}_g \quad (3.1)$$

en donde: \bar{G} = energía libre molar de Gibbs

subíndices: l = líquido

g = vapor

Haciendo los desarrollos teóricos pertinentes a partir de la ecuación (3.1) y suponiendo comportamiento de gas ideal en la fase vapor, se llega a la siguiente forma particular de la ecuación de Clausius-Clapeyron, que relaciona la presión y la temperatura absolutas de ebullición:

$$\ln P = -(\Delta\bar{H}_v / R) (1/T) + C \quad (3.2)$$

en donde:

$\overline{\Delta H_v}$ = calor molar de vaporización [cal/mol]

$R = 1.9859$ cal/mol K

C = constante de integración

Al disolver en pequeña proporción un soluto no volátil que no reaccione ni disocie en un solvente puro (solución binaria ideal), disminuye la presión de vapor de la solución con respecto a la de solvente puro, aumentando su temperatura de ebullición (propiedades coligativas) como se muestra en la figura 3.4. Este aumento (Δt_b) es proporcional a la concentración de la solución, siempre y cuando esta sea lo suficientemente diluida. A la constante de proporcionalidad se le denomina constante ebulloscópica K_b :

$$\Delta t_b = K_b \cdot m \quad (3.3)$$

en donde:

Δt_b = aumento de la temperatura de ebullición [$^{\circ}\text{C}$]

m = molalidad

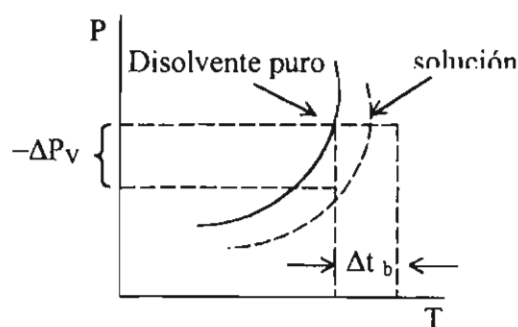


Fig.3.4

Desarrollando la ecuación 3.1 para soluciones ideales e introduciendo en la expresión resultante la ecuación de Gibbs Helmholtz, se llega a la siguiente relación de las propiedades características del solvente puro:

$$K_b = \frac{M R (T_b)^2}{1000 \Delta H_V} \quad (3.4)$$

en donde:

M = masa molar

T_b = Temperatura normal de ebullición (K)

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

- 1 vaso de pp. de 250mL
- 1 matraz kitazato de 500mL
- 1 matraz de pera de dos bocas con conexión T., tapón y termopozo
- 1 probeta graduada de 50mL
- 1 termómetro de 0-100°C decimal
- 1 soporte universal con pinzas y nuez
- 2 mangueras de vacío
- 1 bomba de vacío con vacuometro, trampa y llave de control.
- 1 parrilla eléctrica con termostato

SUBSTANCIAS PURAS

- Acetato de Etilo (C₄ H₈ O₂)
- Ácido Benzoico (C₇ H₆ O₂)

Procedimiento

A. solvente puro:

Colóquense en el matraz de pera 15mL de acetato de etilo y ármese el equipo como se muestra en la figura. 3.5:

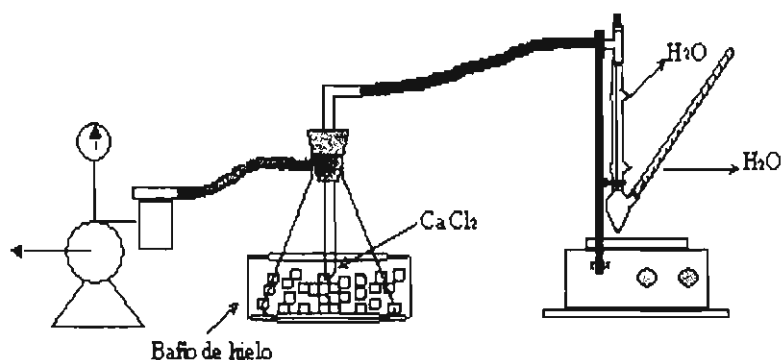


Fig.3.5

A continuación, acciónese la bomba al máximo de su capacidad de vacío y caliéntese el líquido cuidadosa y lentamente. Al presentarse la ebullición regístrense la temperatura y la presión correspondientes a la tabla 3.1.

Disminúyase gradualmente el vacío (de 5 en 5 cm Hg) hasta que vuelva a presentarse la ebullición, anotando nuevamente la presión y la temperatura respectivas. Repítase este procedimiento hasta que la presión de vacío sea cero, momento en el cual se deberá apagar la bomba y retirar el tapón esmerilado del matraz de pera.

TABLA 3.1 REGISTRO DE DATOS EXPERIMENTALES

SOLVENTE PURO			SOLUCIÓN		
Presión de vacío [cm Hg]	Presión absoluta [cm Hg]	t_b [°C]	Presión de vacío [cm Hg]	Presión absoluta [cm Hg]	t_b [°C]

(Presión absoluta = presión barométrica – presión de vacío)

Presión barométrica = 58.6 cm Hg

B Solución

Prepárese una solución con 1.5g de Ac. Benzoico en 15ml de acetato de etilo. Introdúzcase esta solución en el matraz de pera y conéctese al sistema de vacío con trampa.

Efectúense las mismas operaciones que se siguieron con el solvente puro, ágilmente y con calentamiento moderado, para evitar que se concentre la solución y se presentes desviaciones con respecto al comportamiento esperado en la obtención de datos experimentales. Regístrese la temperatura y la presión correspondientes en la tabla 3.1

Cálculo

a) Constrúyanse en una sola gráfica las curvas de ebullición del solvente puro y de la solución, en coordenadas P_{abs} vs. t_b . Obténgase a partir de ellas un valor promedio de Δt_b (Presión absoluta = presión barométrica - presión de vacío.).

*Señálese el nivel de la solución en el matraz, para mantenerlo por adición del disolvente en el caso de evaporación.

b) Con el dato anterior y la ec. (3.3), calcúlese el valor de K_b .

c) Represéntese en coordenadas $\ln P_{abs.}$ vs. $1/T$ el ajuste por mínimos cuadrados del comportamiento del solvente puro obtenerse por extrapolación el valor de T_b° .

d) Del ajuste anterior y utilizando la ecuación (3.2), calcúlese el calor de vaporización del solvente puro (ΔH_v).

e) Con los resultados precedentes y la ecuación (3.4), calcúlese el peso molecular del solvente puro (M).

f) Calcúlese el error porcentual en los valores de K_b , T_b° , ΔH_v , M obtenidos en este experimento, con respecto a los reportados en la literatura:

Cuestionario

- 1 ¿Qué es una fase?
- 2 Representar la superficie P vs. T del agua.
- 3 ¿Qué es una propiedad coligativa?
- 4 ¿Entre qué límites de P y T se puede determinar K_b para una sustancia determinada?

PRACTICA No. 4

EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Objetivo general

Determinar experimentalmente las constantes características del proceso de solidificación de sustancias puras y el punto eutéctico de una solución binaria ideal, mediante el método de las curvas de enfriamiento.

Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente las curvas de enfriamiento de dos sustancias puras.
- Determinar experimentalmente las curvas de enfriamiento de soluciones binarias de composición conocida.
- A partir de los datos experimentales, construir el diagrama eutéctico respectivo.
- Del diagrama eutéctico recién construido, calcular el calor molar de fusión ΔH_f de los componentes puros en las regiones de comportamiento ideal.

Consideraciones teóricas

Los diagramas de fases de las sustancias puras figura 3.1 muestran que a cualquier presión por arriba de la del punto triple, el líquido se solidifica al disminuir su temperatura por abajo de la del líquido saturado. El cambio de fase es isotérmico, involucrándose una magnitud energética conocida como calor latente de fusión ΔH_f , mientras que el enfriamiento del líquido hasta su temperatura de saturación a la presión de referencia se consigue sustrayéndole calor sensible.

Este comportamiento se refleja en las curvas de enfriamiento, representaciones isobáricas del proceso de solidificación en coordenadas t ($^{\circ}\text{C}$) vs. θ (min.):

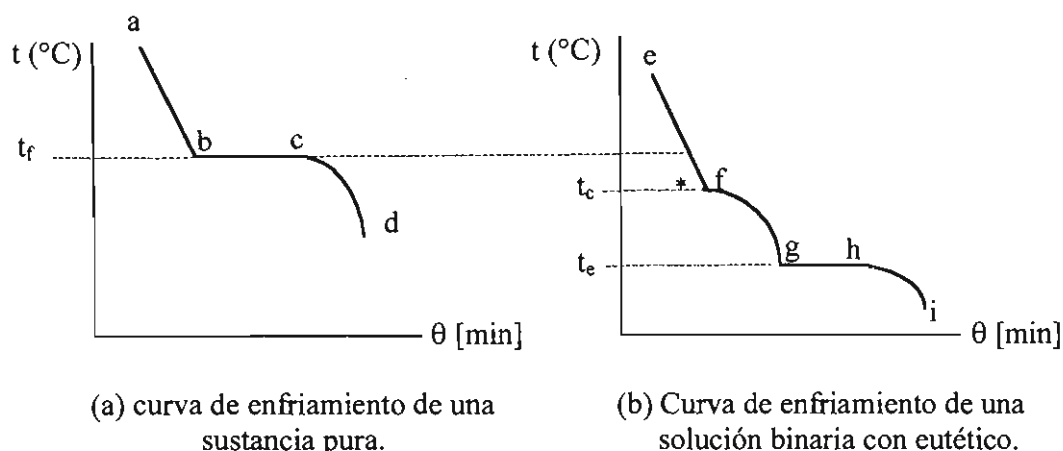


Fig.4.1

En la figura 4.1a, el trazo “ab” corresponde a la cesión de calor sensible del líquido; durante el recorrido de b a c, la sustancia pierde calor latente la temperatura de fusión t_f es constante y coexiste el sólido con su líquido, temperatura de primeros cristales del líquido puro, y por último en la trayectoria “cd”, la sustancia solidificada continua su enfriamiento sensible hasta equilibrarse con la temperatura circundante.

El asterisco en el tramo “ef” de la figura 4.1b. indica la aparición de los primeros cristales en el seno del líquido en una solución binaria o fundida y corresponde a la temperatura de congelamiento de la solución fundida, la interrupción en la curva de enfriamiento no da como resultado una detención completa, como sucede para las sustancias puras, si no un cambio en la pendiente de dicha curva. Este cambio en la pendiente se debe al índice más lento de enfriamiento debido al calor liberado de la cristalización del componente más abundante (disolvente). Cuando se alcanza la temperatura eutéctica t_e se sobrepasa la solubilidad del componente menos abundante (solute) en la solución. La temperatura permanecerá constante hasta que todo el líquido se transforme en sólido, una vez ocurrido la curva de enfriamiento sigue descendiendo debido al enfriamiento de la mezcla sólida hasta la temperatura circundante.

Las soluciones binarias solidifican a temperaturas menores que el disolvente puro $|\Delta t_f|$ (propiedad coligativa), como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3 en coordenadas $P - t$ y $t - x$, respectivamente:

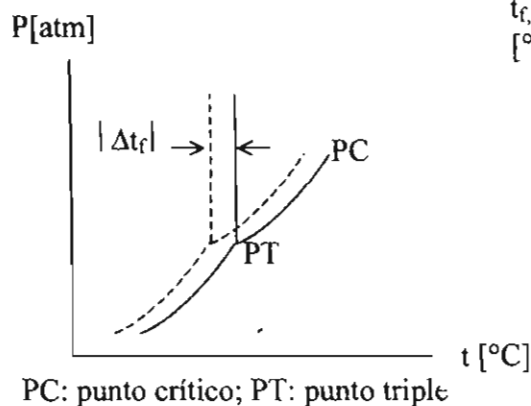


Fig. 4.2

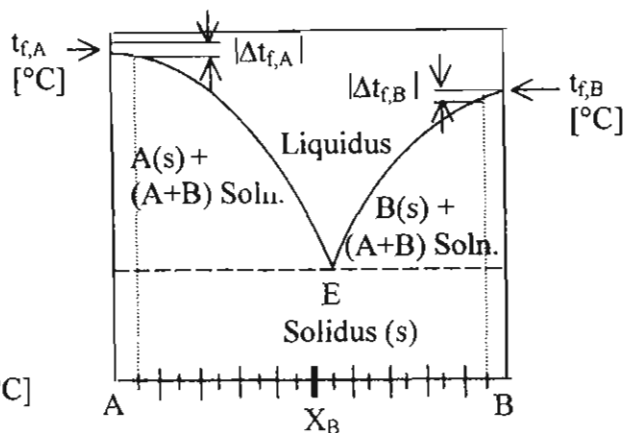
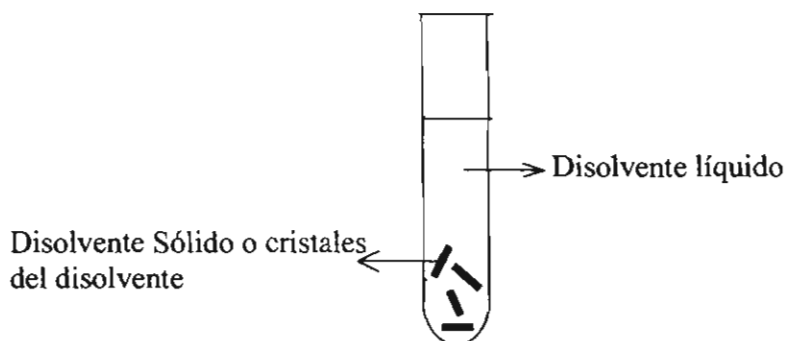


Fig. 4.3

Al graficar la temperatura de primeros cristales t_c y la temperatura de detención eutéctica t_e (trayectoria gh) para diferentes composiciones de mezclas A-B, se obtiene un diagrama de fases isobárico llamado eutéctico simple¹ (figura 4.3). Los puntos de primeros cristales generan las curvas de "líquidus", mientras que las mesetas eutécticas (gh) generan la línea de "sólidus". El estado líquido es la fase estable por arriba de las curvas de líquidos; mientras que el sólido lo es por abajo de la línea de sólidos. Los estados intermedios entre estas dos representaciones corresponden a soluciones saturadas conteniendo cristales de A puro (izquierda) o de B puro (derecha).

Cualquiera de los puntos situados en las líneas de "líquidos" cumple con la condición de equilibrio:

$$\overline{G} \text{ disolvente líquido } (T, P, x) = \overline{G} \text{ disolvente sólido } (T, P) \quad (4.1)$$



(1) De fácil fusión

Aplicando a esta igualdad un desarrollo de tipo de Clausius-Clapeyron, se llega a la ecuación (4.2) que relaciona la fracción mol x del disolvente con su calor molar de fusión ($\Delta\bar{H}_f$), su temperatura de fusión (T_f) y la temperatura de primeros cristales (T_c) de la solución diluida:

$$\ln(x_c / x_1) = -(\Delta\bar{H}_f / R) * (1/T_c - 1/T_f) \quad (4.2)$$

con: $x_c < x_1$

$x_1 = 1$, disolvente puro

T : (K)

$R = 1.9859 \text{ cal / g mol K}$

En soluciones binarias ideales ($0.95 \leq x_c < 1$), el decremento del punto de fusión de la solución con respecto al del disolvente puro es proporcional a la concentración de la solución. La constante crioscópica o de descenso del punto de congelación K_f , convierte esa proporcionalidad en igualdad:

$$|\Delta t_f| = \theta_f = K_f * m \quad (4.3)$$

En donde: m = molalidad (moles de soluto/ kg de disolvente)

La teoría de soluciones diluidas muestra que K_f sólo depende de las propiedades características del solvente puro:

$$K_f = \frac{M * R * (T_f^o)^2}{1000 * \Delta H_f} \quad (4.4)$$

En donde: M = Masa molar del disolvente [g mol^{-1}]

R = Constante universal del estado gaseoso $1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

En la figura 4.3 también se observa que las curvas de líquidos se unen con la línea de sólidos en un punto único e invariante llamado eutéctico, característico de cada mezcla binaria. Se conoce que es invariante porque la regla de las fases de Gibbs aplicada en ese punto, en condiciones isobáricas, así lo indica:

$$F' = C - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0 \quad (4.5)$$

C = componentes : (A; B)

P = fases: A(s), B(s) y solución eutéctica

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

1 tubo de ensaye de 25mL con pinzas
1 termómetro de 0-200°C
1 mechero Bunsen
1 lupa
1 cronómetro
1 balanza analítica

SUBSTANCIAS PURAS

Naftaleno ($C_{10}H_8$)
Ácido Benzoico ($C_7H_6O_2$)

Procedimiento

cada equipo de trabajo experimentará con dos mezclas de composición x conocida o una mezcla y un componente puro, de modo que se pueda llenar la tabla 4.1, a partir de las curvas de enfriamiento.

La forma de calcular la cantidad de sustancias a mezclar para preparar una mezcla de composición conocida x , se ilustra con $x_A = 0.1$. en donde A, Ácido benzoico ($M = 122 \text{ g mol}^{-1}$). En tal mezcla, el componente más abundante es B, Naftaleno ($M = 128 \text{ g mol}^{-1}$), de modo que se elige como base de cálculo 1g de naftaleno; luego, los moles de naftaleno en la mezcla:

$$n_B = \frac{1\text{g}}{128 \text{ g mol}^{-1}}$$

Por otra parte, si n_A son los moles de A, entonces de la definición de fracción mol:

$$x_A = 0.1 = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Desarrollando;

$$0.1 (n_A + n_B) = n_A$$

$$n_A (1-0.1) = 0.1 n_B$$

$$n_A = \frac{0.1}{0.9} n_B$$

Por último:

$$m_A [\text{g}] = n_A \cdot M_A = \frac{0.1 \cdot 122}{0.9} n_B$$

Por tanto para cualquier fracción de A entre 0.05 y 0.5 se tiene que:

$$n_B = \frac{1 \text{ g}}{128 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_A = \frac{x_A}{x_B} n_B$$

$$m_A = \frac{x_A}{x_B} n_B M_A$$

Cuando la fracción de A es mayor a 0.5, es el componente más abundante por tanto:

$$n_A = \frac{1 \text{ g}}{122.12 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_B = \frac{x_B}{x_A} n_A$$

$$m_B = \frac{x_B}{x_A} n_A M_B$$

Para preparar las mezclas llenar la tabla 4.1

Tabla 4.1. Cálculo de las masas de A y B en las mezclas

x_A	m_A [g]	m_B [g]	n_A [moles]	n_B [moles]
0				
0.1		1		
0.2		1		
0.3		1		
0.4		1		
0.5		1		
0.6	1			
0.7	1			
0.8	1			
0.9	1			
1	1			

$$x_A + x_B = 1$$

Una vez preparada la mezcla, se vierte al tubo de ensaye, se introduce el termómetro y se calienta con suavidad a la flama, lentamente sin producir vapores de ser posible, hasta alcanzar el estado líquido. Se retira el calentamiento y al disminuir la temperatura se comienza a llevar su registro cada 15 segundos, agitando constantemente y teniendo especial cuidado en anotar la temperatura y el tiempo correspondiente a la aparición de los primeros cristales en el seno del líquido. Esta operación deberá continuarse hasta una temperatura de 50°C, de modo que se tengan los datos suficientes para el trazo ulterior de la curva de enfriamiento respectiva.

Para los componentes puros se procede de la misma manera.

Verifíquense la reproducibilidad de los datos obtenidos y llénese la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Registro de datos experimentales

Nº. Experimento		x_A	t primeros cristales [°C]	t de solidificación [°C]
1	Naftaleno	0		
2		0.1		
3		0.2		
4		0.3		
5		0.4		
6		0.5		
7		0.6		
8		0.7		
9		0.8		
10		0.9		
11	Ac. benzoico	1		

Los posibles riesgos durante la experimentación son quemaduras leves, exposición a vapores ligeramente irritantes y rotura de material de vidrio, incluido el bulbo del termómetro, por lo cual se deberá operar con las precauciones pertinentes, es decir, accionar la ventilación, asir sólo con pinzas y evitar la agitación con el termómetro, así como su calentamiento a flama directa.

Cálculos

- (a) Con los datos de la tabla 4.2, constrúyase el diagrama eutéctico.
- (b) De las curvas de líquidos y utilizando la ecuación (4.2) calcúlese el calor molar $\Delta \bar{H}_f$ [cal/gmol K] de los componentes puros.
- (c) De las mismas curvas, leyendo la disminución de la temperatura de fusión correspondiente a las soluciones diluidas (x soluto 0.05), calcule la molalidad (m) respectiva, y por sustitución de estos valores en la ecuación (4.3), calcule las constantes crioscópicas de ambas sustancias (K_f).
- (d) Sustituyendo los valores previamente obtenidos en la ecuación (4.4), calcúlese la masa molar (M) tanto del naftaleno como del ácido benzoico.
- (e) Por comparación con las masa molares de la literatura, calcúlese el porcentaje de error cometido en su determinación por el método crioscópico mediante la expresión:

$$\% \text{ error} = \frac{|M \text{ literatura} - M \text{ experimental}|}{M \text{ literatura}} * 100$$

Cuestionario

- 1. ¿Qué se espera que suceda al enfriar si la solución binaria sólida se prepara con sales iónicas?
- 2. Demuéstrese las ecuaciones (4.2) y (4.4).
- 3.- ¿Pueden existir zonas de inmiscibilidad en mezclas binarias con eutéctico?
- 4. ¿Hay eutécticos en mezclas de tres o más componentes?

PRÁCTICA No. 5

EQUILIBRIO QUÍMICO EN REACCIONES HOMOGÉNEAS

Objetivo general

Determinar experimentalmente el estado de equilibrio de una reacción homogénea en fase líquida a temperatura y presión constantes.

Objetivos específicos

- Determinar la variación con respecto al tiempo de las concentraciones de los reactantes en una reacción homogénea en fase líquida, mediante el método de titulación volumétrica.
- Obtener la constante de equilibrio de dicha reacción con respecto a las concentraciones.
- Determinar la influencia de las concentraciones iniciales en el estado de equilibrio del sistema.

Consideraciones teóricas

Reacciones reversibles: Cuando a una presión y temperatura determinadas reaccionan espontáneamente diversas especies químicas para dar ciertos productos de reacción, eventualmente el sistema reaccionante puede alcanzar un estado en el cual las concentraciones de reactivos y productos permanecen invariantes; es decir a un grado de avance de reacción determinado (ξ equilibrio), la mezcla de reacción alcanza el equilibrio químico. Este estado es de naturaleza dinámica pues la rapidez de la reacción es igual en ambas direcciones.

Desde el punto de vista termodinámica, el estado de equilibrio químico se caracteriza por presentar un mínimo en el cambio de energía libre de la mezcla de reacción con respecto al avance de reacción ξ , es decir:

$$(\delta G / \delta \xi)_{\text{equilibrio, } T, P} = 0 \quad (5.1)$$

$$\text{o de otra forma: } \Delta \bar{G}_R = 0 \quad (5.2)$$

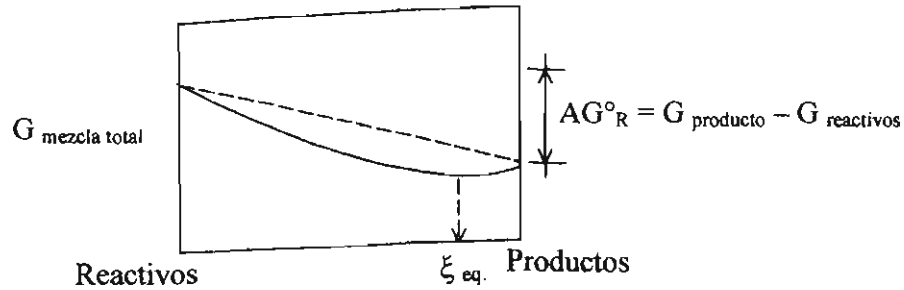


Fig. 5.1

Considérese la reacción general:



El cambio de energía libre para esta reacción está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta \bar{G}_R = \Delta \bar{G}^o_R + RT \ln \left(\frac{a_Q^q a_P^p \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right) \quad (5.4)$$

sustituyendo (5.2) en (5.4) y reorganizando:

$$\Delta \bar{G}^o_R = -RT \ln \left(\frac{a_Q^q a_P^p \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)_{\text{eq.}} \quad (5.5)$$

puesto que a temperatura constante $\Delta \bar{G}^o_R = \text{constante}$

entonces se define la constante de equilibrio de actividades como:

$$K_a = \left(\frac{a_Q^q a_P^p \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)_{\text{eq.}} \quad (5.6)$$

En donde: $a_i = y_i x_i$: actividad del i- ésimo componente.

Y en términos de concentraciones:

$$K_C = \left(\frac{a_Q^q}{a_A^a} \frac{a_P^p}{a_B^b} \dots \right)_{eq.} \quad (5.7)$$

Si se define la relación de concentraciones como:

$$R_C = \frac{a_Q^q}{a_A^a} \frac{a_P^p}{a_B^b} \dots \quad (5.8)$$

Entonces:

$$\lim_{\Delta R_C / \Delta \theta \rightarrow 0} R_C = K_C \quad (5.9)$$

en donde: θ es el tiempo de reacción.

Debe considerarse lo siguiente:

1. El principio de la constante es válido solamente en el punto de equilibrio verdadero.
2. La constante de equilibrio de una reacción a una temperatura fija es independiente de la concentración o presión para todas las concentraciones o presiones.
3. La magnitud de la constante determina la extensión a la cual procederá una reacción particular bajo condiciones establecidas. Un valor grande de K_c indica que la reacción favorece la formación de productos.

2893004

4. De acuerdo con el principio de Le Chatelier-Braun, cuando se adiciona a una mezcla en equilibrio un exceso de reactivos o productos:

- La presencia de un exceso de alguno de los reactivos tiende a desplazar una reacción hacia una eliminación más completa de aquellos reactivos que no se encuentran en exceso.
- La presencia inicial de los productos disminuye la proporción de conversión de reactivos a productos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

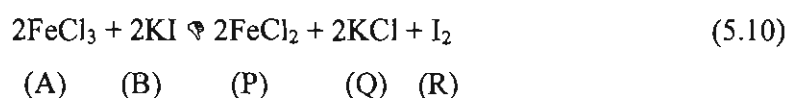
2 Matraces Erlenmeyer de 250 mL
2 Matraces Erlenmeyer de 100 mL
1 Bureta graduada de 50 mL
1 Probeta graduada de 100 mL
1 Pipeta volumétrica de 10 mL
1 Reloj con segundero

SUBSTANCIAS

0.03M FeCl_3 (reactivo A)
0.03M KI (reactivo B)
0.005M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (reactivo T)
Solución de almidón
Hielo
Sal de cocina

Procedimiento

Para efectuar la siguiente reacción:



Mídase en la probeta las cantidades de A y B que se indiquen durante el desarrollo de la práctica (se sugiere mezclas de 50 mL de A y 50 mL de B, 25mL de A y 75 mL de B, etc.), e introduciéndolas en sendos matraces Erlenmeyer de 250 mL enfríense hasta 0.5°C en hielo con sal

A continuación mézclense en uno de los matraces y manténgase la mezcla a la misma temperatura, cuidando de evitar su congelación. Comiencese a registrar el tiempo desde que se prepara la mezcla.

También manténganse en enfriamiento la pipeta, los matraces de 100 mL, la solución de tiosulfato y el almidón.

Tómese una muestra de 10 mL cada 20 minutos, viértase en uno de los matraces fríos, agréguese dos gotas de la solución de almidón y titúlese con la solución de tiosulfato en este punto la muestra tomará un color morado, deje de titular hasta el vire, aparición de un débil color amarillo que desaparece rápidamente y aparece nuevamente al morado.

Los mL consumidos de titulante y el tiempo transcurrido desde que se preparó la mezcla hasta que se termina cada titulación deben anotarse en la tabla 5.1

TABLA 5.1 REGISTRO DE DATOS EXPERIMENTALES

mL A / mL B	θ (min)	mL T

Cálculos

1. Concentraciones molares iniciales.

Sean “X” e “Y” los mL utilizados de los reactivos A y B, de concentraciones C_{Ai} y C_{Bi} respectivamente.

Entonces, al momento de hacer la mezcla ($\theta = 0$):

$$\left. \begin{aligned} C_{A0} &= C_{Ai} [x / (x + y)] \\ C_{A0} &= C_{Ai} [x / (x + y)] \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

2. Concentraciones en cualquier tiempo θ de reacción:

Sean "Z" los mL de titulante utilizados para cada muestra de 10 mL. Entonces:

$$\left. \begin{aligned} C_{R\theta} &= C_T * Z/10 * _ = 0.05 * Z * C_T \\ C_{R\theta} &= C_{P\theta} = 2 C_{R\theta} \\ C_{B\theta} &= C_{B0} - 2 C_{R\theta} \\ C_{A\theta} &= C_{A0} - 2 C_{R\theta} \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

3. K_C .

Sustitúyanse los valores obtenidos en (5.12) en la ecuación (5.8). Grafíquese R_C vs θ y obténgase el valor de K_C de acuerdo a la ecuación (5.9).

Compárese entre sí los valores de K_C para las diferentes relaciones x/y .

Calcúlese con K_C la ΔG°_R .

Cuestionario

1. Definición y significado termodinámico del concepto de actividad.
2. Definición y significado del concepto de potencial químico.

PRÁCTICA No. 6

CONSTANTE DE DISOCIACIÓN

Objetivo general

Determinar experimentalmente el valor de la constante de disociación de un ácido débil.

Objetivos específicos

- Realizar una titulación ácido débil – base fuerte por el método potenciométrico (pH – métrico).
- Calcular la constante de disolución del ácido débil en diferentes puntos de la curva de titulación.

Consideraciones teóricas

Un ácido débil es aquel que se disocia parcialmente en iones cuando esta en solución.

La disociación de un ácido débil es un caso particular de equilibrio químico en fase homogénea:



en donde:

HA: ácido débil

A^- : anión

Cada ácido débil presenta una constante de disociación característica:

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (6.2)$$

El agua pura también exhibe una pequeñísima disociación iónica, expresada mediante la constante K_w :

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (6.3)$$

En donde:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$$

Por comodidad, se acostumbra expresar la concentración de iones de hidrógeno mediante la definición de pH para soluciones diluidas:

$$\text{pH} \equiv -\log [H^+] \quad (6.5)$$

La curva de titulación en coordenadas pH vs mL NaOH de un ácido débil es una sucesión de puntos de equilibrio, en la cual se distinguen dos regiones claramente diferenciadas por un punto de inflexión ($dpH / dv = d^2pH / dv^2 = 0$).

A su izquierda, la solución es ácida, mientras que a su derecha es alcalina. En el punto de inflexión se tienen los productos de la reacción de neutralización en solución acuosa; también se le conoce como punto de equivalencia.

Con referencia a la figura 6.1, en el curso de la titulación la constante K_a se relaciona con el pH de la siguiente forma:

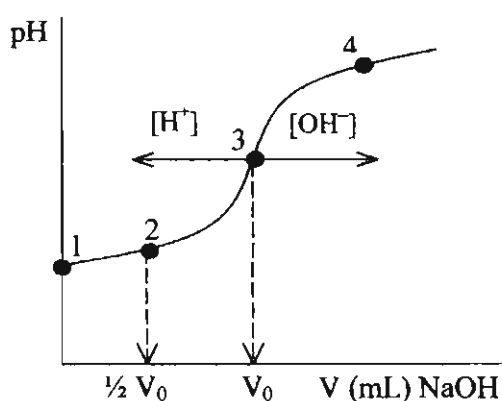


Fig. 6.1

1. En el punto inicial (1). Se tiene un ácido débil y puede aplicarse la ecuación:

$$\text{pH} = -1/2 \log \{K_a [\text{HA}]\} \quad (6.5)$$

en donde:

$$[\text{HA}] = \text{normalidad del ácido débil.}$$

2. Trayectoria 1→2. A medida que se agrega la solución de hidróxido de sodio se combina con el ácido para formar agua y la sal correspondiente que por ser un electrolito fuerte se disocia totalmente. En esta trayectoria coexisten el ácido débil y su base conjugada, por lo que se tiene una solución amortiguadora y el pH puede calcularse con la ecuación:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log [(V_0 - V) / V] \quad (6.6)$$

en donde:

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

V = volumen [mL] de titulante en el curso de la titulación.

En el punto medio de la titulación:

$$\begin{aligned} V &= V_0 / 2 \quad \therefore (V_0 - V) / V = 1 \\ \text{y} \quad \text{pH} &= \text{pK}_a, \quad \text{o sea:} \quad K_a = 10^{-\text{pH}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

3. Punto de equivalencia. En el punto (3), la sal formada por la reacción entre el ácido débil y la base fuerte se encuentra totalmente disociada y parcialmente hidrolizada por la cual también interviene en el equilibrio la constante de ionización del agua:

$$\text{pH} = -1/2 \log K_w - 1/2 \log K_a + 1/2 \log [n_0 V_0 / (V_0 + V_1)] \quad (6.8)$$

en donde: n_0 = normalidad de la solución de NaOH.

V_0 = volumen de la solución de NaOH en el punto de equivalencia.

V_1 = volumen de muestra de ácido.

4. Trayectoria 3 \rightarrow 4. Se trata de una región con exceso de base, por lo cual la constante de disociación del ácido no influye en el valor de pH:

$$\text{pH} = 14 + \log n \quad (6.9)$$

donde:

$$n = n_0 [(V - V_0) / (V + V_1)] = [\text{OH}^-]$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

1 pH-metro con electrodos de medida y referencia

1 Bureta graduada de 50 mL

1 Probeta graduada de 50 mL

1 Vaso de pp. de 100 mL

SOLUCIONES

0.03M CH_3COOH

0.1 NaOH

Buffer de pH = 4 o 7

Procedimiento

1. Calibración

Con el selector de función del potenciómetro (pH-metro) en la posición de STDBY figura 6.2. Lávense los electrodos con agua destilada, séquense con papel absorbente e introdúzcanse en la solución buffer.

Posicione el selector en "pH" y gire la perilla de calibración hasta que la aguja marque exactamente el valor conocido.

Regrésese el selector a STDBY y la solución buffer a su frasco, lávense y séquense nuevamente los electrodos.

2. Titulación

Mídanse 25 mL de la solución de ácido acético y viértanse en el vaso de pp.

Llénese la bureta con la solución de hidróxido.

Introdúzcanse los electrodos en la solución ácida, agregando agua destilada si fuera necesario, y mídase el pH.

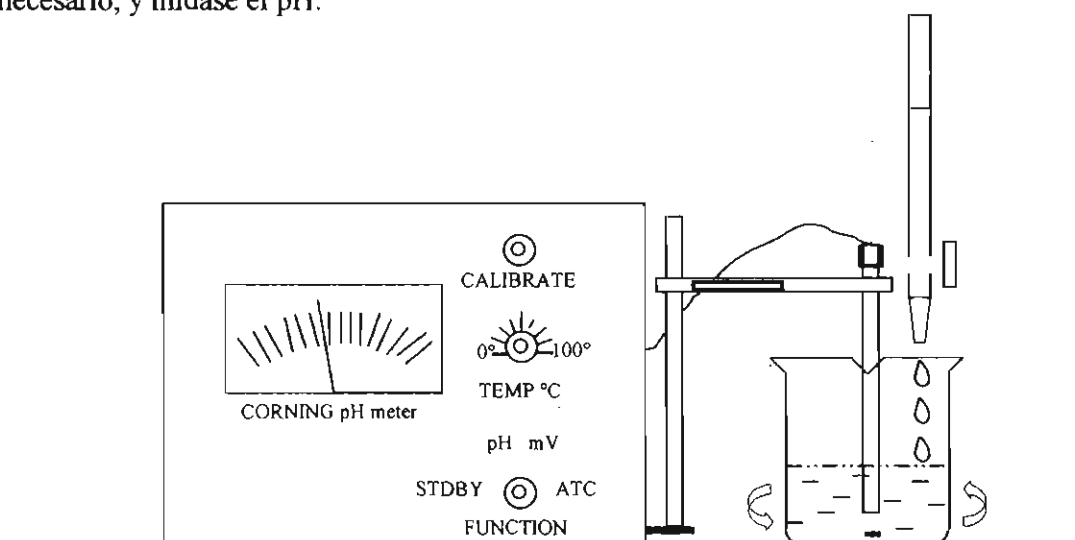


Fig. 6.2

Colóquese la bureta de modo que derrame fácilmente dentro del vaso. Agréguese el titulante de mL en mL, agitando suavemente la solución con movimiento circular y sin despegar el vaso de la mesa para no testear el electrodo de, leyendo el pH en cada adición. Al llegar a $\text{pH} = 6$, deberá disminuir a 0.2 mL la cantidad agregada del álcali hasta alcanzar un $\text{pH} = 11$, a partir del cual deberán agregarse otros 6 mL nuevamente de mL en mL. Llénese la tabla 6.1 con los datos obtenidos.

TABLA 6.1 REGISTRO DE DATOS EXPERIMENTALES

[illegible]

Cálculos

- Constrúyase la curva de titulación pH vs mL NaOH.
- De la curva de titulación, obténgase el volumen de equivalencia y calcúlese la normalidad del ácido $N_1 V_1 = N_0 V_0$
- Calcúlese el valor de K_a en el punto inicial, en dos puntos antes y después del punto medio de la titulación, en el propio punto medio y en punto de equivalencia. Repórtese el valor promedio de K_a .
- Calcúlese el error porcentual en la determinación del valor de K_a , con respecto al reportado en la literatura ($1.85 \cdot 10^{-5}$).

Cuestionario

1. Demostrar las ecuaciones (6.5) a la (6.9).
2. ¿Qué es y cómo funciona una solución buffer?

PRÁCTICA No. 7

SOLUBILIDAD

Objetivo general:

- Determinar experimentalmente la dependencia de la solubilidad con la temperatura y el calor asociado al proceso, para una mezcla binaria.

Objetivos específicos

- Determinar la solubilidad de una solución saturada en función de la temperatura mediante el método de titulación volumétrica.
- A partir de los datos experimentales obtenidos, calcular el calor molar de solución $\Delta\bar{H}_f$.

Consideraciones teóricas

La solubilidad de un soluto en una solución saturada es un ejemplo sencillo de equilibrio químico heterogéneo, en el cual se igualan las velocidades de solución y de solidificación de las moléculas del soluto.

En general, la solubilidad aumenta con la temperatura. Su relación con esta variable se obtiene a partir de la condición de equilibrio:

$$\mu_{\text{solute en la solución}}(T, P, x) = \mu_{\text{solute sólido puro}}(T, P) \quad (7.1)$$

en donde:

μ : potencial químico del soluto a T y P

x: fracción mol del soluto en la solución saturada (es decir, solubilidad expresada como fracción mol)

T: Temperatura de equilibrio

P: Presión (constante)

Introduciendo en (7.1) la condición de solución ideal:

$$\mu_{\text{solute en solución}}(T, P) = \mu^{\circ}(T, P) + RT \ln x \quad (7.2)$$

en donde

μ° : es el potencial químico del soluto puro, líquido.

Y la expresión resultante de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$[\delta (\Delta \mu / T) / \delta T]_P = - \Delta \bar{H}_f / T^2 \quad (7.3)$$

se llega a la siguiente expresión:

$$\ln x = (- \Delta H_f / R) (1 / T) + C \quad (7.4)$$

en donde $\Delta \bar{H}_f$ que se supone constante en intervalos pequeños de temperatura, es el calor absorbido cuando un mol de sólido se disuelve en una solución que ya esta prácticamente saturada; mientras que C es una constante de integración.

También es usual reportar la solubilidad como "S", gramos o moles de soluto por cada 100g de disolvente. Por ejemplo la solubilidad en gramos del ácido benzoico en agua a 17°C es: $S^{17} = 0.2$.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

1 Parrilla eléctrica con termostato
1 Termómetro de 0-100°C
1 Matraz Erlenmeyer de 250 mL
1 Soporte universal
1 Pinzas para termómetro
1 Pipeta volumétrica de 10 mL
1 Bureta de 50 mL

SUBSTANCIAS Y SOLUCIONES

Benzoico C_6H_5COOH (M=122.12 g/mol)
Agua destilada
Etanol
Solución 0.1N de Hidróxido de sodio NaOH
Indicador fenolftaleína

Procedimiento

- Pése con precisión de décimas 2 gramos de ácido benzoico
- Calientese 200 mL de agua hasta 70°C
- Enseguida, disuélvase completamente en el agua caliente la muestra de ácido benzoico
- Déjese enfriar la solución y manténgase a la temperatura que se indica durante el desarrollo de la práctica (Tabla 7.1)
- Una vez alcanzada la isotermicidad de la mezcla, tómese con la pipeta volumétrica una muestra de líquido cada 10 minutos, succionando con cuidado para evitar en lo posible el arrastre de cristales, viértase la muestra en el matraz de 125 mL
- Succione etanol con la pipeta volumétrica y vacíelo en el matraz del punto anterior, para disolver los cristales que se hayan depositado
- Agréguese dos gotas del indicador fenolftaleína y titúlese con la solución valorada de sosa NaOH, hasta el vire a rosa
- Repítase el procedimiento una vez más. Debe obtenerse reproducibilidad en el volumen de titulante
- Con los datos obtenidos llénese la tabla 7.1.

TABLA 7.1 REGISTRO DE DATOS EXPERIMENTALES

T [°C]	V _{NaOH} 0.1N [mL]	W _{AB} = N _{NaOH} * V _{NaOH} * meq _{AB} [g]
35		
40		
45		
50		
55		

meq_{AB} (mili peso equivalente del ácido benzoico) = 0.12212

La solubilidad del Ácido benzoico en agua es muy baja por lo que la masa del agua deberá considerarse siempre como 10 gramos.

Cálculos

- a) Calcúlese la solubilidad del ácido benzoico como fracción mol con los datos de la Tabla 7.1

$$x_{AB} = n_{AB} / (n_{AB} + n_{H_2O})$$

$$n_{H_2O} = 10 \text{ gramos de } H_2O / 18 \text{ gramos mol}^{-1} H_2O = 0.55$$

$$n_{AB} = W_{AB} / 122.12 \text{ gramos mol}^{-1} \text{ de AB}$$

- b) Lo mismo que en (a), pero en unidades de “S”, gramos de ácido por cada 100g de agua.

$$S_{AB} = [W_{AB} / (W_{AB} + 10 \text{ gramos de } H_2O)] * 10$$

- c) Con los resultados obtenidos en (a) y la ec. (7.4), calcúlese el calor de solubilidad ($\Delta \bar{H}_f$) del ácido benzoico en solución saturada con agua (regresión lineal, $\ln x_{AB}$ vs $1/T$)

Cuestionario

1. Demostrar la ecuación (7.4).
2. ¿Qué influencia ejerce la presión en la solubilidad?

PRÁCTICA No. 8.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS METAL-IÓN METÁLICO

Objetivo general

Determinar experimentalmente las constantes características en el equilibrio del proceso de óxido-reducción en sistemas metal-ión metálico.

Objetivos específicos

- Determinar la dependencia del potencial de electrodo respecto a la molaridad de un electrolito. (Ecuación de Nernst), utilizando un electrodo de referencia.
- Determinar el potencial de celda cobre-zinc (E_C) y la constante de equilibrio en sistemas metal-ión metálico, a partir de mediciones de fuerza electromotriz (fem).
- Determinar el coeficiente térmico del potencial de celda Cu / Ag

Consideraciones teóricas

Un sistema metal-ión metálico en solución se conoce como semielemento, hemicelda, semicelda o electrodo.

De acuerdo a las características del metal y de la solución, un electrodo puede presentar espontáneamente cualquiera de los tres comportamientos siguientes:

- a) Tendencia a la disolución del metal (oxidación).
- b) Tendencia a la reducción de los iones metálicos (reducción).
- c) Compensación mutua de los dos efectos anteriores.



Estos fenómenos interfaciales ocasionan una acumulación o una pérdida neta de electrones en el metal, generándose ahí mismo un potencial eléctrico E

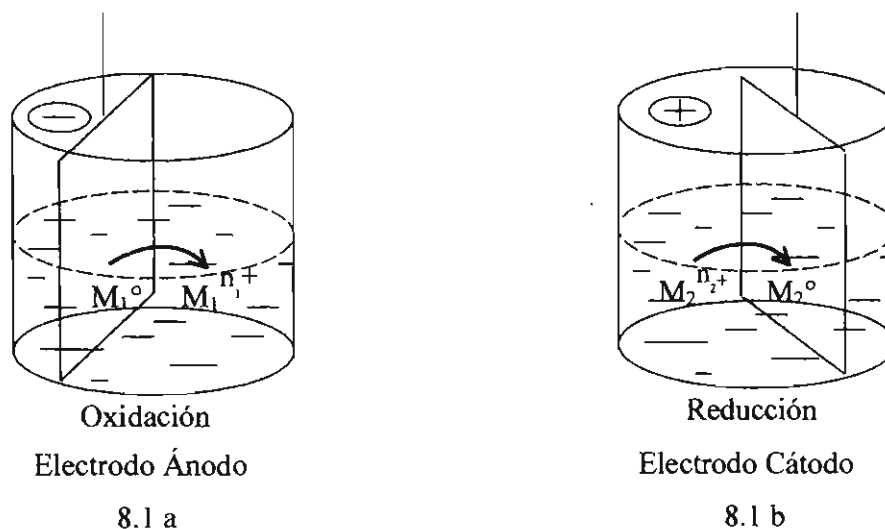


Fig. 8.1

El potencial eléctrico E se relaciona con la espontaneidad del proceso mediante la ecuación.(8.1)

$$\Delta G = - nFE \quad (8.1)$$

en donde:

n = estado de oxidación de los iones.

E = potencial de electrodo.

F = 96500 coulombs./ mol de electrones

G = energía libre de Gibbs.

La ecuación de Nernst relaciona las características del metal y de la solución con el potencial.

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \ln a_M^{n+} \quad (8.2)$$

en donde:

E°= potencial normal o estándar de electrodo.

R= 8.314 J/(mol °K).

T= Temperatura K .

a_M^{n+} = actividad de los iones M^{n+}

La actividad (a) de los iones M^{n+} se relaciona con la molalidad (m) mediante la siguiente ecuación:

$$a = \gamma \cdot m \quad (8.3)$$

en donde γ es el coeficiente de actividad. Si las soluciones empleadas son diluidas $a = m$. Y la ecuación de Nernst se transforma en:

$$E = E^\circ + (RT / nF) (\ln m) \quad (8.4)$$

No hay forma conocida de determinar la magnitud de E en forma absoluta, por lo cual su denominación se hace por comparación respecto a un electrodo de referencia.

El electrodo de referencia primario es el de hidrógeno, con un potencial arbitrario de cero, pero es de poca aplicación práctica. Por lo mismo, en esta práctica se utilizarán electrodos de referencia secundarios.

El potencial de dos electrodos unidos entre sí a través de una unión capilar o de un puente salino se llama potencial de celda E_C y esta dado por la ecuación (8.5), en la que se considera a la convención de la reducción como positiva:

$$E_C = E_{\text{red. en el cátodo}} - E_{\text{red. en el ánodo}} \quad (8.5)$$

La constante de equilibrio y el potencial de celda se relacionan entre sí mediante la ecuación (8.6):

$$E_C = (RT / nF) \ln K \quad (8.6)$$

Si el sistema se encuentra a 25°C y las soluciones tienen una concentración 1m, el potencial es estándar E_C° . La reducción siempre ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo.

De la variación del potencial de celda respecto a la temperatura se pueden determinar ΔS , ΔH y ΔG de la reacción de óxido-reducción respectiva a través de las ecuaciones:

$$(\delta E / \delta T)_P = | \Delta S / nF | \quad (8.7)$$

en donde:

H = entalpía.

S = entropía.

P = presión.

t = temperatura en °C

De la integración de la ecuación 8.7 se obtiene:

$$E = E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} + (\Delta S / nF) (t - 25) \quad (8.8)$$

Y como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se tiene que

$$\Delta H = - nF [E - T (\delta E / \delta T)_p] \quad (8.9)$$

Donde T = temperatura en K

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

- 2 Extensiones eléctricas con caimanes
- 3 Vasos de pp. de 25 mL.
- 1 Puente salino
- 1 Electrodo de referencia (Calomel)
- 1 Electrodo de referencia de plata
- 1 Termómetro de 0-100° C
- 1 Parilla de calentamiento
- 1 Voltímetro electrónico
- 1 Soporte universal con pinzas
- 1 Lámina de cobre
- 1 Lámina de cinc

REACTIVOS

- Soluciones 0.01, 0.001, 0.0001 molal de CuSO_4 y de ZnSO_4
- AgNO_3 0.1 M
- CuSO_4 1M
- ZnSO_4 1M

Procedimiento

Se calibrara el voltímetro y se escoge la escala apropiada (0.2 a 1 volt).

a) Potencial estándar del electrodo

- Se introduce una laminilla de Cu en la solución 0.1m, de sus propios iones (CuSO_4), en un vaso de pp así como el electrodo de referencia (calomel saturado $E^\circ_{\text{red}} = 0.2415 \text{ V}$). Con caimanes se conectan los electrodos al multímetro figura 8.3.

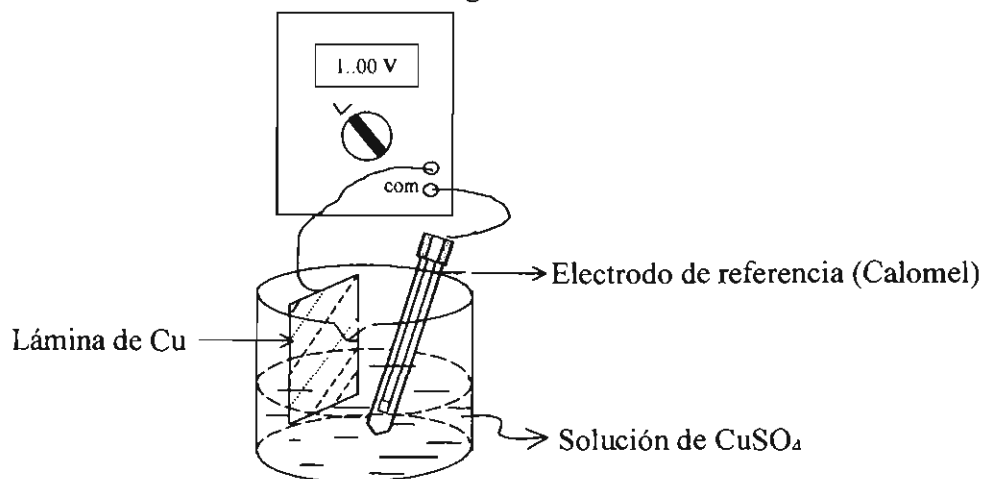


Fig.8.3

Durante la medición, el electrodo conectado a la terminal negativa del aparato es el que efectúa oxidación (común).

$$E_C = \text{fem} = E_{\text{red } \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0} - E^\circ_{\text{red calomel}} \quad (8.10)$$

- Entre medición y medición se deberá regresar la solución recién utilizada al matraz correspondiente, lavar con agua destilada y secar el vaso de pp. antes de verter la siguiente solución.
- El electrodo de referencia se saca con cuidado para no golpearlo, se enjuaga varias veces en otro recipiente, con agua destilada de la piceta, se seca con papel absorbente para usarlo en la nueva medición
- Se repite el procedimiento para las otras soluciones de CuSO_4 . Llenar la tabla 8.1

TABLA 8.1 POTENCIAL DE ELECTRODO

Solución de CuSO_4 [m]	Fem [volts]	$E_{\text{red } \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}$
0.1		
0.01		
0.001		
0.0001		

b) Potencial de celda

- A continuación se mide, con la ayuda de un puente salino, el potencial de las celdas formadas entre sí por los electrodos Zn/Cu, en soluciones 1m, como se muestra en la figura (8.4), registrando en cada medición cuál es el electrodo que efectúa oxidación:

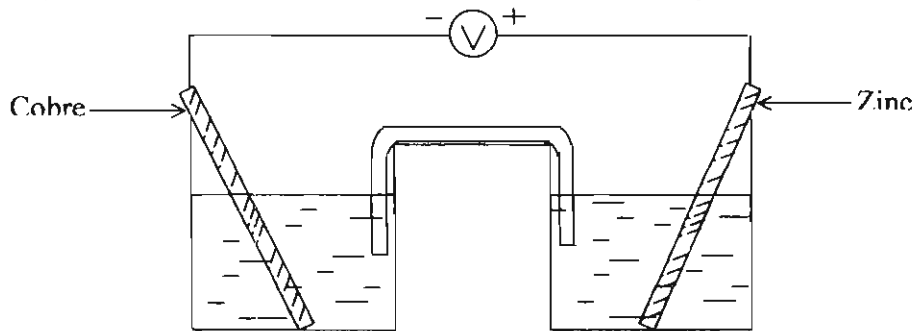


Fig 8.4

c) Variación del potencial de celda con la temperatura

- Por último se mide la variación de E con respecto a la temperatura en el rango de 25° a 80°C, para los electrodos Cu/Ag, utilizando la solución 1m de CuSO₄. Estas medidas deberán hacerse con respecto al electrodo de referencia colocado en una solución de KCl 0.1M no sujeta a calentamiento y conectando al electrodo de medida a través de un puente salino. La solución de CuSO₄ se agita con un agitador magnético.

Si no hay puente salino, puede usar el electrodo de referencia sumergido en la misma solución del electrodo de Cu (figura 8.5).

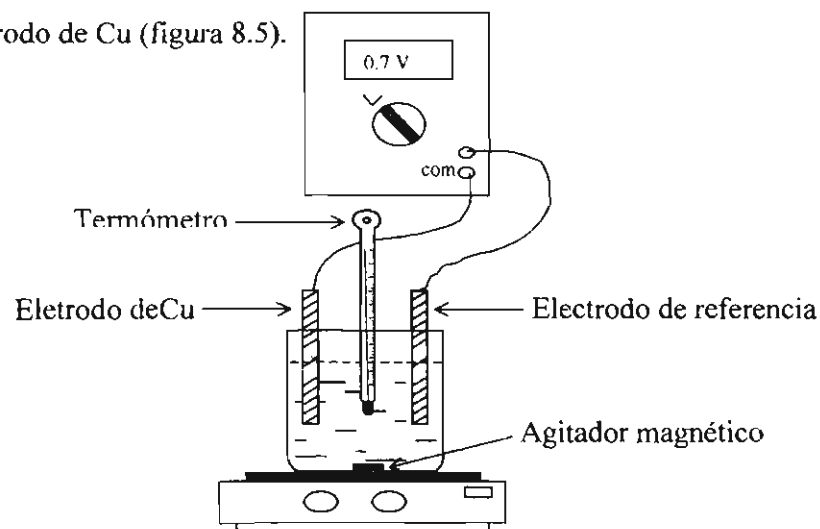


Fig. 8.5

Calentar con agitación constante hasta 65°C. Dejar enfriar, tomando el voltaje cada 5°C. Registrar los valores en la tabla 8.2.

TABLA 8.2 POTENCIAL DE CELDA A DIFERENTES TEMPERATURAS

T °C	E _C volts
60	
55	
50	
45	
40	
35	
30	
T. ambiente	

Cálculos

a) Potencial estándar de electrodo

a.1 Investigar el valor de los coeficientes de actividad¹ para las soluciones de CuSO₄ utilizadas y calcular el potencial de electrodo respectivo

Solución de CuSO ₄ [m]	$a_{\text{Cu}^{2+}}$	$E = E^\circ + (RT / nF) \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
1		
0.1		
0.01		
0.001		
0.0001		

a.2 Graficar el potencial de reducción de electrodo $E_{\text{red Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}$, vs la molalidad Tabla 8.1. Ajustar con mínimos cuadrados, la ordenada en el origen es el potencial de reducción estándar del cobre de la ecuación de Nernst de la figura 8.6:

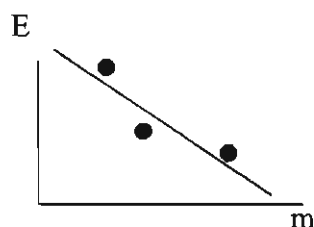


Fig. 8.6

a.3 Comparar el potencial estándar calculado en a.1, con el obtenido en a.2 y obtener el porcentaje de error

a.4 Comparar el potencial estándar calculado en a.2 con el reportado en la literatura ($E_{\text{red Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$) y obtenga el porcentaje de error

b) Potencial de celda

b.1. Calcular el voltaje o potencial de celda estándar (E°) de la celda Cu/Zn con los datos de la literatura

b.2 Calcular el porcentaje de error en la medición del potencial de celda generado entre si por los electrodos Zn/Cu y el calculado en b.1

b.3 Calcular la constante de equilibrio de la celda Zn/Cu.

c) Variación del potencial de celda con la temperatura

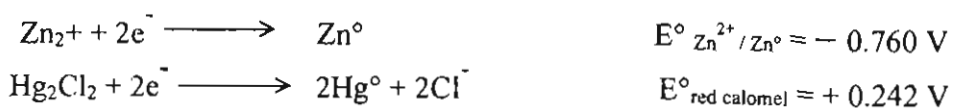
c.1 Graficar el potencial de celda Cobre-Plata $E_{\text{Cu/Ag}}$ vs. temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Ajustar los datos con mínimos cuadrados y obtener ΔS del sistema Cu/Ag a partir de la pendiente de la ecuación ajustada.

c.2 Con el valor del potencial estándar del sistema Cobre-Plata $E^{\circ}_{\text{Cu/Ag}}$ (Potencial leído o calculado a 25°C del punto anterior) calcular la energía libre de Gibbs ΔG° .

c.3 Conociendo que $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ calcular ΔH° , con los valores anteriores de entropía y energía libre de Gibbs. $T = (25^{\circ}\text{C} + 273.15) \text{ K}$

Cuestionario

1. Definir celda galvánica
2. Definir celda voltaica.
3. Definir pila de Leclanché
4. En una celda formada por un electrodo de Zn y un electrodo de calomel saturado ¿Cuál electrodo se oxida y cuál se reduce?



PRÁCTICA No. 9

CINÉTICA QUÍMICA

Objetivo general

Determinar experimentalmente la cinética de una reacción química elemental homogénea en fase líquida

Objetivos específicos

- Medir el consumo de reactantes durante la reacción de saponificación del acetato de etilo, a diferentes temperaturas
- Con los datos anteriores, calcular el coeficiente cinético k y el orden de reacción (n) por los métodos diferencial e integral
- Con los resultados obtenidos, calcular las constantes del método de Arrhenius y el tiempo de vida media de la reacción.

Consideraciones teóricas

Considérese la reacción bimolecular siguiente:



Como se recordará (práctica No. 4), la reacción avanza hasta un grado de conversión en el equilibrio X_e dependiente de la temperatura a la que ésta se realice

Durante este proceso espontáneo la concentración de los reactivos disminuye paulatinamente, mientras que aumenta la de los productos:

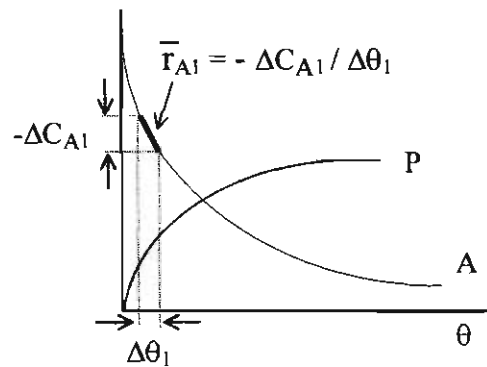


Fig. 9.1

En general:

$$r_A = f(\text{temperatura, composici3n}) \quad (9.2)$$

en donde:

$$r_A = -dC_A / d\theta: \text{rapidez de consumo de A o velocidad de reacci3n instant3nea.}$$

Si la reacci3n (9.1) es elemental, implica la colisi3n de una mol3cula de A con una sola de B, y la velocidad de reacci3n deber3 ser proporcional al n3mero de colisiones, dependiente de la concentraci3n de los reactantes y de la temperatura:

$$-r_A = kC_A C_B \quad (9.3)$$

en donde:

$$k = k(T): \text{coeficiente cin3tico o constante de velocidad.}$$

Si se cumple:

$$C_A = C_B = C \quad (9.4)$$

Y se sustituye esta condici3n en (9.3):

$$r_A = kC^2 \quad (9.5)$$

El c3lculo de k y la verificaci3n del orden de reacci3n (exponente de C) de la reacci3n se pueden realizar por dos m3todos:

1. Método diferencial

1.a. Determinar gráficamente los valores de \bar{r}_A (figura 9.1)

1.b. Linearizar la ecuación (9.5) y calcular las constantes utilizando un ajuste por mínimos cuadrados:

$$\ln \bar{r}_A = n \ln C + \ln k \quad (9.6)$$

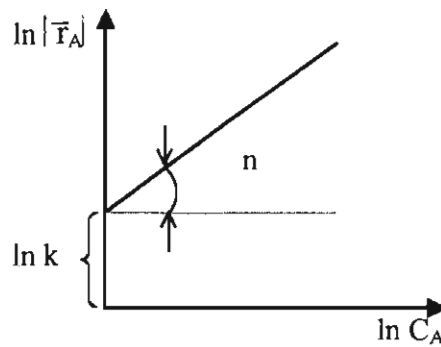


Fig. 9.2

en donde:

n = orden de reacción

2. Método integral

2.a. Separar variables e integrar entre límites la ecuación (9.5):

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C^n} = k \int_0^\theta d\theta$$
$$1/C_A = k\theta + 1/C_{A0} \quad (9.7)$$

2.b. Si $n = 2$, al graficar $1/C_A$ vs θ se obtendrá una recta de pendiente igual a k

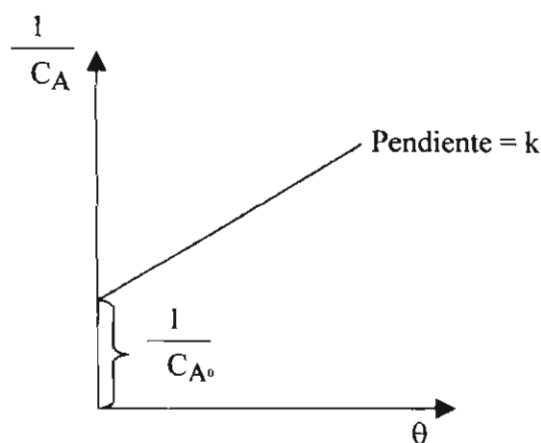


Fig. 9.3

La relación entre el coeficiente cinético y la temperatura de reacción esta dada por el modelo de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (9.8)$$

en donde

A = factor de frecuencia o constante de Arrhenius

E_A = energía de activación

R = constante general de los gases

T = temperatura absoluta.

Los valores de A y E_A se obtienen de la linearización y posterior ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación (9.8)

$$\ln k = \ln A - E_A / RT$$

Se puede demostrar que si se cumple (9.3) y (9.4), entonces el tiempo de vida media de la reacción o tiempo en el que se consume la mitad de la concentración inicial de los reactantes, está dada por:

$$\theta_{1/2} = 1 / (kC_{Ai}) \quad (9.9)$$

en donde: C_{Ai} = concentración molar de A al momento de mezclar con B.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

3 Matraces Erlenmeyer de 250 mL
2 Probetas graduadas de 50 mL
1 Vaso de pp de 100 mL
1 Termómetro de 0-100°C
1 Bureta graduada de 50 mL
1 Pipeta volumétrica de 10 mL
1 Tripie con pinzas para bureta
1 Parrilla eléctrica con termostato

REACTIVOS

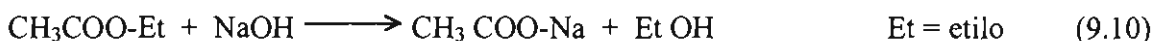
0.02 M Acetato de Etilo
0.2 M NaOH
0.01 M HCl
Indicador fenolftaleína

Procedimiento

Mídanse 50 mL de las soluciones de acetato y de sosa, viértanse en sendos matraces Erlenmeyer y llévense a la temperatura que se indique durante el desarrollo de la práctica (ver tabla 9.2).

Luego, reuniendo en un solo matraz las dos soluciones y registrando el tiempo a partir de ese momento, manténgase la isothermicidad del sistema reaccionante.

Puesto que el hidróxido se consume conforme avanza la reacción:



el método de seguimiento es la titulación ácida-base al vire con fenolftaleína, (de rosa a incoloro). En estas condiciones, la concentración de sosa o de acetato de etilo está dada por la relación volumétrica siguiente:

$$C = 0.01 \text{ (volumen del titulante / volumen de muestra)} \quad (9.11)$$

Tómese periódicamente muestras de 10 mL de la mezcla reaccionante y titúlense rápidamente con la solución valorada de ácido, registrando en la tabla 9.1 los mL de titulante y el tiempo transcurrido desde que se preparó la mezcla reactiva hasta el vire de cada titulación.

Prácticas de laboratorio La edición
de fisicoquímica de los materiales estuvo a cargo de
Se terminó de imprimir en la Sección de Producción
el mes de noviembre del año 2006 y Distribución Editoriales
en los talleres de la Sección
de Impresión y Reproducción de la Se imprimieron
Universidad Autónoma Metropolitana 100 ejemplares más sobrantes
Unidad Azcapotzalco para reposición.

ISBN: 970-654-598-0



978-97065-45985

PRACTICAS DE LAB. DE FISICOQUIMICA DE LOS M
ESTRADA DANIEL ET AL • SECCION DE IMPRESION

04416



\$ 11.00

2893004



ISBN: 970-654-598-0



978-97065-45985

PRACTICAS DE LAB. DE FISICOQUIMICA DE LOS M
ESTRADA DANIEL ET AL

04416



\$ 11.00

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA
Ciudad de México



Division de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas
Área de Química

Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales